

ORSAY
Série A.
N° d'ordre :

01049

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Jacqueline APPELL

Sujet de la Thèse :

Application de méthodes collisionnelles à l'étude des états
d'ions moléculaires simplement et doublement chargés.

SOUTENUE LE 14 décembre 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. M. MAGAT

Président

Mme F. FAYARD

MM. J. DURUP

M. BARAT

J.C. LORQUET

Examineurs

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Jacqueline APPELL

Sujet de la Thèse :

**Application de méthodes collisionnelles à l'étude des états
d'ions moléculaires simplement et doublement chargés.**

SOUTENUE LE 14 décembre 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. M. MAGAT

Président

Mme F. FAYARD

MM. J. DURUP

M. BARAT

J.C. LORQUET

Examineurs



Je remercie Monsieur le Professeur Magat de m'avoir accueillie avec bienveillance au Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements.

Les résultats présentés dans cette thèse sont les fruits d'un travail en collaboration au sein du groupe des Collisions Ioniques:

Monsieur le Professeur J. Durup a dirigé ce travail et y a apporté une contribution essentielle. Je lui suis profondément reconnaissante d'avoir guidé mes premiers pas dans la recherche avec patience et compréhension; je le remercie des conseils et des encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

Je remercie Jean-Bernard Ozenne pour l'aide efficace et chaleureuse qu'il m'a apportée sans compter. Il a permis la réalisation des expériences en nous fournissant, en particulier, les moyens de mesurer de faibles courants d'ions.

L'étude de l'ionisation dissociative du méthane a été effectuée avec Christian Kubach et le double transfert de charge a été étudié avec Paul Fournier et Fred Fehsenfeld, notre hôte au cours de l'année 1972.

Boussad Benali a contribué à ce travail en réalisant avec art des montages mécaniques délicats.

Que madame F. Fayard, Professeur trouve ici l'expression de ma gratitude pour son enseignement qui m'a aidée au cours de mes premières années de recherche à acquérir des notions de base en chimie quantique.

Je remercie Mustapha Aliquat et mesdames Garret et Boutouyrie de la diligence avec laquelle ils ont tiré ce texte.

Je remercie enfin mes collègues, chercheurs et techniciens du laboratoire pour la gentillesse avec laquelle ils m'ont aidée à mener à bien ce travail.

S O M M A I R E

	pages
AVANT-PROPOS.....	1
PREMIERE PARTIE	
Formation de protons par impact d'électrons sur les molécules d'eau et de méthane.....	5
<u>CHAPITRE I : IONISATION DISSOCIATIVE - GENERALITES</u>	
I. Ionisation dissociative par impact d'électrons.....	7
II. Méthode de construction du modèle des états moléculaires.....	20
<u>CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES</u>	
I. Description de l'appareil.....	25
II. Mesure de l'énergie cinétique.....	34
III. Détermination des potentiels d'apparition....	44
IV. Conduite d'une expérience et traitement des données.....	47
<u>CHAPITRE III : H^+ de H_2O et D^+ de D_2O</u>	
I. Résultats expérimentaux.....	53
II. Diagramme de corrélation.....	60
III. Discussion des processus de formation de H^+ ..	70
<u>CHAPITRE IV : FORMATION DE PROTONS DANS LE METHANE</u>	
I. Résultats expérimentaux.....	79
II. Etats de l'ion moléculaire et états des fragments.....	86
III. Discussion des processus de formation de H^+ ..	103
<u>CONCLUSION</u>	109

DEUXIEME PARTIE

Mesure de l'énergie des états d'espèces doublement chargés par l'étude des processus de double transfert de charge entre des protons rapides et les atomes ou molécules d'une cible gazeuse..... 111

CHAPITRE V : LE DOUBLE TRANSFERT DE CHARGE-GENERALITES. 113CHAPITRE VI : METHODE EXPERIMENTALE

- I. Description de l'appareil..... 119
- II. Détermination de l'échelle des différences d'énergie..... 129
- III. Conduite d'une expérience..... 131

CHAPITRE VII : DOUBLE TRANSFERT DE CHARGE SUR LES GAZ RARES

- I. Résultats expérimentaux..... 133
- II. Processus de double transfert de charge et règle de conservation du spin total..... 139
- III. Processus de double collision : deux transferts de charge successifs..... 140
- IV. Processus de double collision : détection d'une transition radiative..... 142

CHAPITRE VIII : DOUBLE TRANSFERT DE CHARGE SUR O_2 , N_2 et NO

- I. Résultats expérimentaux..... 145
- II. Règles de sélection..... 147
- III. Processus de double transfert de charge..... 151
- IV. Processus de double collision..... 157

CHAPITRE IX : DOUBLE TRANSFERT DE CHARGE SUR QUELQUES

MOLECULES POLYATOMIQUES.....	159
Molécule d'eau.....	163
Molécule d'ammoniac.....	165
Molécule de méthane.....	168
Molécule d'oxyde nitreux.....	170
Molécule d'acétylène.....	172
Molécule d'éthylène.....	174
Molécule de benzène.....	177
Molécules d'éthane, de propane, de méthanol et de cyanogène.....	180
Comparaison des énergies des premières orbitales dans la molécule neutre et dans la molécule une fois ionisée.....	184
Rapport du potentiel d'ionisation double au potentiel d'ionisation simple.....	186
CONCLUSION.....	187
BIBLIOGRAPHIE.....	189
ANNEXE I. La méthode de déviation.....	201
ANNEXE II. Calcul du temps de parcours des ions.....	207
ANNEXE III. Programme de traitement des données.....	210
ANNEXE IV. Perte d'énergie du projectile dans une collision inélastique.	216
ANNEXE V. Effet du champ magnétique de fuite de l'aimant.....	220



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547107_0008

AVANT-PROPOS

Les espèces moléculaires ionisées jouent un rôle important dans des domaines aussi différents que la chimie, l'astrophysique et la physique des plasmas. Pour connaître et discuter ce rôle, la connaissance des états des espèces ionisées et du devenir de ces espèces dans un état donné est essentielle. Le but de ce travail est d'illustrer sur quelques exemples l'application de méthodes collisionnelles à l'étude de ces états.

Les états des molécules une fois ionisées par arrachement d'un électron d'une des orbitales occupées de la molécule ont été largement étudiés en particulier par spectroscopie de photoélectrons. Les états formés par arrachement d'un électron et excitation d'un second électron vers une orbitale inoccupée dans la molécule neutre et le devenir de l'ensemble des états des ions moléculaires sont en revanche peu connus. Dans la première partie de cet exposé nous présenterons notre étude sur les mécanismes de formation de protons par impact d'électrons sur les molécules d'eau et de méthane. Cette étude est faite en mesurant simultanément l'énergie cinétique initiale de l'ion fragment, le proton, et son potentiel d'apparition, c'est-à-dire l'énergie minimum que les électrons doivent fournir à la molécule pour qu'apparaisse l'ion considéré. Les résultats obtenus et un modèle des états de l'ion moléculaire que nous établirons à l'aide des données expérimentales et théoriques de la littérature nous permettront de discuter des mécanismes d'ionisation et de dissociation qui conduisent dans les molécules étudiées, à la formation de protons, et d'identifier les états électroniques de l'ion moléculaire et ceux des fragments formés. L'état de l'ion moléculaire atteint a généralement une énergie supérieure à l'énergie nécessaire à la formation des fragments sans énergie

cinétique initiale dans des états électroniques donnés ; nos résultats nous permettront de déterminer de quelle manière cet excès d'énergie se répartit en énergie de translation relative des fragments et en énergie de vibration-rotation du (ou des) fragment(s) polyatomique(s).

Dans certains cas il est probable que l'ion fragment est formé non par dissociation d'un ion moléculaire une fois chargé mais par celle d'un ion moléculaire deux fois chargé . La méthode précédente ne permet pas, à elle seule, d'en acquérir la certitude et la détermination de l'énergie du ou des états de l'ion deux fois chargé sera imprécise car aux ions fragments formés par ce processus avec une énergie cinétique initiale donnée seront souvent superposés des ions fragments formés par un ou des processus apparaissant à des énergies inférieures des électrons.

Les états des ions moléculaires deux fois chargés sont généralement peu connus à cause de leur instabilité (par rapport à la dissociation) qui rend impossible leur étude par des méthodes classiques. Nous décrirons dans la seconde partie de cet exposé une méthode nouvelle de mesure de l'énergie de ces états.

Lors de collisions de protons, dont l'énergie de translation est de quelques kiloélectronvolts, sur les molécules d'un gaz cible, des ions H^- sont formés par un double transfert de charge entre le proton et la molécule cible, laissant cette dernière dans un état doublement chargé. L'analyse en énergie des ions H^- permet d'établir le bilan d'énergie du processus de formation de l'ion H^- et de l'ion double. L'énergie nécessaire à la formation de H^- est bien connue, on obtient donc une mesure de l'énergie de l'état dans lequel l'ion double est formé, sans avoir à le détecter.

Nous appliquerons d'abord cette méthode au cas où la cible est un atome de gaz rare ou une molécule diatomique pour lesquels les états des ions doubles sont connus, afin de préciser la nature des processus observés et les règles de sélection régissant les transitions électroniques impliquées. Nous l'utiliserons ensuite pour déterminer l'énergie des états d'ions moléculaires et nous discuterons la nature de ces états.

Dans chaque partie, après avoir dans un premier chapitre introduit la méthode employée et discuté des résultats qu'elle permet d'obtenir, nous décrirons les méthodes et les conditions expérimentales et enfin nous présenterons et discuterons les résultats obtenus.

PREMIERE PARTIE

Formation de protons par impact d'électrons
sur les molécules d'eau et de méthane

Chapitre I

L'IONISATION DISSOCIATIVE. GENERALITES.

Nous avons étudié au cours de ce travail les modes de formation de protons par impact d'électrons de faible énergie sur les molécules d'eau et de méthane. La mesure simultanée de l'énergie cinétique initiale et des potentiels d'apparition des protons formés nous a permis, par comparaison avec un modèle des états moléculaires établi à l'aide de données théoriques et expérimentales de la littérature, d'identifier, pour certains de ces modes, l'état électronique moléculaire atteint et l'état du fragment neutre complémentaire du proton, de proposer un mécanisme d'ionisation dissociative et d'examiner comment se répartit l'excès d'énergie fournie à la molécule.

Nous examinerons dans ce chapitre les liens entre les modes de formation des ions fragments, leur énergie cinétique initiale et leur potentiel d'apparition, puis le principe employé pour établir un modèle des états moléculaires. La méthode et les problèmes expérimentaux seront décrits et discutés dans le second chapitre. Enfin la présentation et la discussion des résultats feront l'objet des chapitres suivants.

I - L'IONISATION DISSOCIATIVE PAR IMPACT ELECTRONIQUE :

Par impact d'électrons d'énergie suffisante sur les molécules d'un gaz, celles-ci peuvent s'ioniser et se dissocier, ce qui conduit à la formation de fragments neutres et ionisés dans des états rovibroniques et avec une énergie cinétique de translation relative donnés. La réaction peut s'écrire globalement pour une molécule AB :



Nous allons successivement examiner l'origine de l'énergie cinétique de translation relative des fragments, définir le terme "énergie suffisante", établir la relation liant le potentiel d'apparition à l'énergie interne des fragments et à leur

énergie cinétique et enfin décrire les mécanismes qui peuvent conduire des produits initiaux aux produits finals de la réaction (I).

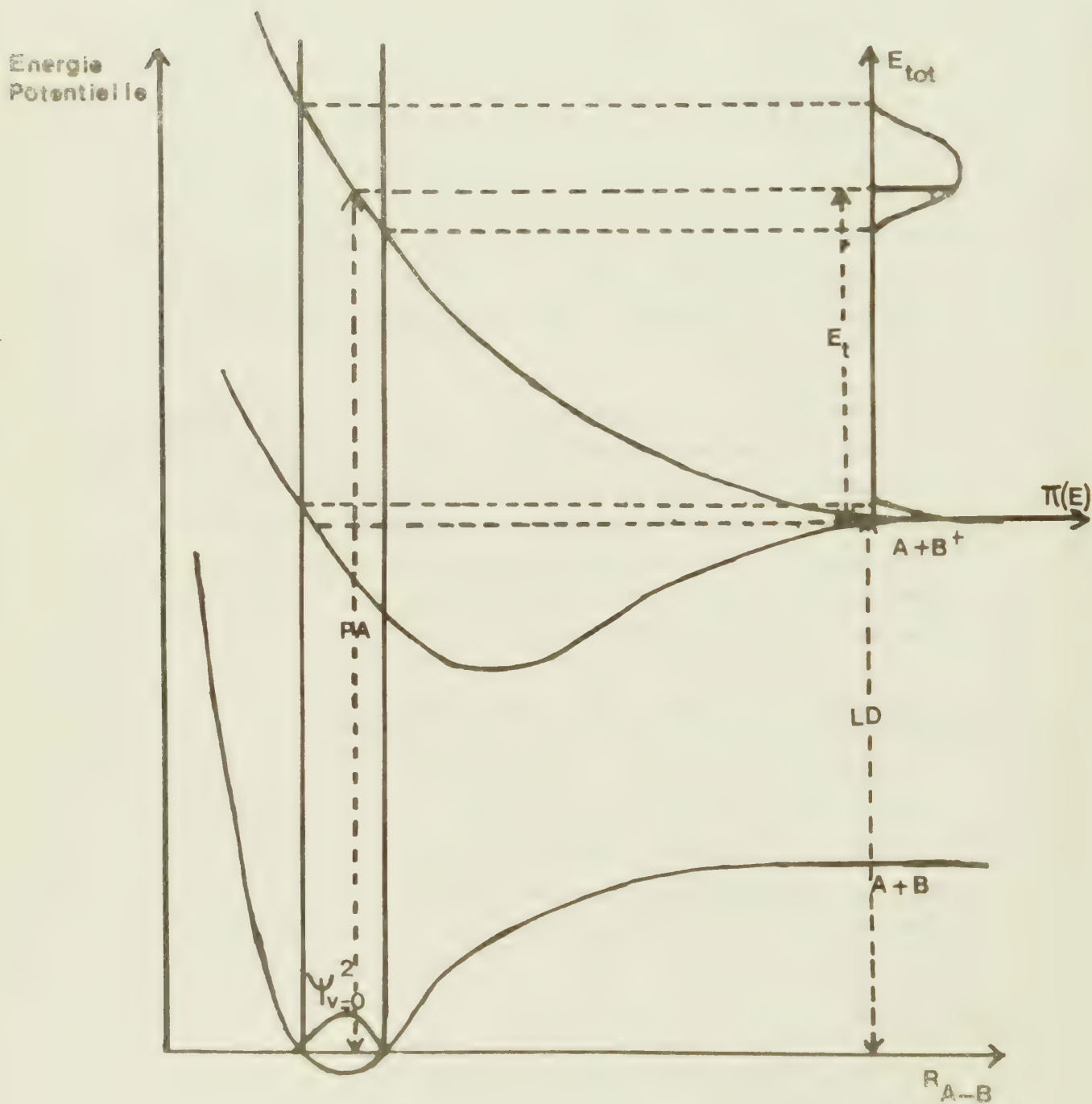


Figure I. 1

Transitions électroniques conduisant à des ions fragments formés avec énergie cinétique et illustration de la méthode de réflexion.

I.1 Distributions d'énergie cinétique des ions fragments.

Les ions fragments dus à l'ionisation et à la dissociation des molécules d'un gaz par impact électronique peuvent être formés avec une certaine quantité d'énergie cinétique. Les distributions d'énergie cinétique mesurées pour les ions fragments de molécules simples présentent en général plusieurs groupes à énergies cinétiques nettement séparées. (B3, 6, 11 - C6,7, 15, 19 - D5, 6, 10 - F3 - H1,2, 7 - K5 - L6, 7, 8, 9 - R6, 7 - S3, 4, 5, 6 -).

La formation d'ions possédant une certaine énergie cinétique initiale est due à une transition électronique vers un niveau vibrationnel du continuum de vibration de l'état électronique de l'ion moléculaire. Pour une molécule diatomique AB, une telle transition est représentée sur le schéma donné, fig. I.1, des courbes de potentiel. D'après le principe de Franck-Condon, une transition à partir de l'état fondamental de AB conduira à toute une région de la courbe de potentiel de AB^+ ; les ions fragments seront donc formés avec des énergies cinétiques comprises dans un domaine dont l'étendue dépendra de la pente de la courbe. Ces ions formeront un groupe de la distribution d'énergie cinétique.

L'excès d'énergie fourni à l'ion moléculaire diatomique au-dessus de son asymptote de dissociation sera emporté sous forme d'énergie de translation relative E_t par les deux fragments A et B^+ dans des proportions telles que le principe de conservation de l'impulsion soit respecté ; on en déduit la relation liant l'énergie cinétique emportée par l'ion $B^+E \approx E_t$:

$$(1) \quad E = E_t \cdot m_A / m_{AB}$$

où m_A et m_{AB} sont les masses de A et de AB.

La variation du nombre d'ions fragments formés (pour une énergie fixée des électrons incidents) en fonction de leur énergie cinétique, autrement dit la distribution d'énergie

cinétique des ions fragments, est fonction de la probabilité de transition vers les différents points de la courbe de potentiel de l'ion moléculaire, c'est-à-dire de la variation de cette probabilité de transition avec la distance internucléaire r . Il faut noter que la distribution d'énergie cinétique de l'ion fragment sera semblable à la distribution de l'énergie cinétique E_t des deux fragments, l'une se déduisant de l'autre par un changement de l'échelle d'énergie (cf relation 1).

La probabilité de transition est le produit d'une fonction de l'énergie des électrons par le carré du moment de transition. Si l'énergie des électrons est suffisamment grande, la fonction de cette énergie peut être considérée comme une constante pour les transitions conduisant à la formation d'un groupe d'ions donné. Dans ce cas et en vertu du principe de Franck-Condon la probabilité de transition dépend de la distance internucléaire uniquement par l'intermédiaire du facteur de Franck-Condon qui est le carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles de l'état initial et de l'état final. AB est initialement dans son état fondamental $v'' = 0$, la fonction d'onde correspondante sera $\chi_0(r)$; l'état final est un niveau v' du continuum de vibration de l'état électronique de l'ion AB^+ et la fonction d'onde correspondante sera $\chi_{v'}(r)$; notons que v' est lié directement à E_t . Le facteur de Franck-Condon s'écrira :

$$(2) \quad R_0, E_t = \left| \int \chi_0(r) \chi_{v'}(r) dr \right|^2$$

Pour calculer ce facteur il faut donc connaître $\chi_0(r)$ et $\chi_{v'}(r)$; Condon^(C 16) a proposé d'assimiler la fonction d'onde $\chi_{v'}(r)$ à une fonction $\delta(r - r_0)$ où r_0 est le point de retournement classique du niveau vibrationnel v' . Le facteur de Franck-Condon devient alors :

$$(3) \quad R_0, E_t \sim \left| \chi_0(r_0) \right|^2$$

r_0 et E_t sont reliés par l'équation de la courbe de potentiel U de l'état final (cf Fig.I.1) :

$$(4) \quad U(r_0) = LD + E_t$$

où LD est la différence d'énergie entre l'asymptote de dissociation de l'état final et l'état fondamental de la molécule. Le signe de proportionnalité $\sim$ est utilisé dans la relation (3) car la fonction $\chi_{v'}(r)$ est assimilée à la fonction $\phi(r - r_0)$ à un facteur de normalisation près. Cette approximation conduit à la méthode de réflexion employée initialement pour prédire les spectres continus d'absorption ou d'émission ; Coolidge et al.^(C17) ont vérifié la validité de cette méthode dans le cas de transitions dans l'hydrogène. Hagstrum et Tate^(H1) l'ont utilisée pour prédire les distributions d'énergie cinétique d'ions fragments. Cette méthode qui consiste donc à réfléchir le carré de la fonction d'onde vibrationnelle de l'état initial sur la courbe de potentiel de l'état final est illustrée sur la fig. I.1 où $\pi(E)$ est la fonction de distribution cherchée à un facteur de proportionnalité près.

En général la distribution d'énergie cinétique observée sera la somme des distributions des ions formés par des transitions vers différents états électroniques de l'ion moléculaire qui conduisent à la formation des fragments soit dans les mêmes états électroniques (cf fig. I. 1) soit dans des états électroniques différents. Ainsi l'observation de groupes d'ions à énergies cinétiques différentes fournira des indications sur les états électroniques des ions moléculaires. Cette observation est néanmoins insuffisante pour identifier ces états ou ceux des fragments; nous verrons plus loin comment la mesure des potentiels d'apparition, c'est-à-dire des énergies minimum nécessaires pour former les ions fragments, peut permettre cette identification.

L'ionisation dissociative de molécules polyatomiques complexes conduit en général, par suite de la relaxation interne, à une distribution d'énergie large et d'allure pseudothermique. Pour interpréter les mécanismes et prédire ou interpréter la distribution d'énergie cinétique des fragments, il devient impossible de considérer en détail les hypersurfaces de potentiel des états de l'ion moléculaire ; un traitement plus fructueux du problème est un traitement statistique tel que celui proposé initialement par Rosenstock et al^(R3). L'hypothèse de base de ce traitement est que l'ion moléculaire formé par une transition verticale avec une certaine quantité d'énergie interne ne se dissocie pas immédiatement et que l'énergie est distribuée aléatoirement sur tous les degrés de liberté ; l'ion moléculaire se dissocie selon un chemin énergétiquement accessible si une quantité suffisante d'énergie se concentre sur les modes de vibration requis. Ce modèle a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux (une bibliographie récente peut être trouvée dans la référence K6). A la distribution quasi-thermique s'ajoute parfois un groupe d'ions à énergie cinétique élevée (plusieurs eV) dont l'origine est généralement attribuée à la dissociation d'un ion moléculaire doublement chargé (B7 - F14,15,16,17 - H21 - M2,14 - N2 - O1 - S17 - T5) ; il semble néanmoins que dans certains cas ce groupe d'ions soit dû à la dissociation immédiate d'un état électronique isolé de l'ion moléculaire sans relaxation vibrationnelle^(A5 - E2 - G5).

Nous ne discuterons pas en détail l'ionisation dissociative des molécules complexes. En effet, pour de petites molécules comme H_2O ou CH_4 , qui sont des cas intermédiaires entre les molécules diatomiques et les grosses molécules polyatomiques, les distributions d'énergie cinétique des ions fragments présentent des groupes d'ions qui sont dus à des transitions vers différents états électroniques. Pour ces petites molécules nous interpréterons les résultats obtenus en examinant les états électroniques individuellement. Une telle approche semble légitime car le faible nombre de degrés de liberté de ces molécules rend improbable

une relaxation complète de l'énergie interne de l'ion moléculaire qui, même dans le cas de molécules complexes, n'est pas toujours de règle comme l'avons indiqué plus haut. Néanmoins nous ne pourrions plus prévoir de manière précise, comme dans le cas des molécules diatomiques, les distributions d'énergie cinétique car d'une part les états électroniques sont décrits par des hypersurfaces de potentiel et d'autre part l'excès d'énergie fourni à la molécule peut être accommodé non seulement sous forme d'énergie de translation relative mais aussi sous forme d'énergie de vibration et/ ou de rotation des deux fragments.

I.2 Potentiels d'apparition et relations énergétiques.

Pour former les fragments A et B⁺ dans des états électroniques donnés et avec une énergie de translation relative donnée (E_t) par la réaction (I) les électrons devront fournir à la molécule AB une quantité d'énergie que nous appellerons potentiel d'apparition (PA) car c'est l'énergie minimum des électrons incidents pour laquelle peuvent apparaître les fragments A et B⁺ décrits ci-dessus.

Nous appellerons première limite de dissociation (LD₀) l'énergie nécessaire pour former les fragments A et B⁺ dans leur état fondamental et sans énergie de translation relative. LD₀ est la différence entre les chaleurs de formation des fragments A et B⁺ et de la molécule AB.

$$(5) \quad LD_0 = \Delta H_f (A) + \Delta H_f (B^+) - \Delta H_f (AB)$$

où les ΔH_f sont les chaleurs de formation.

Mais LD₀ peut aussi se calculer à partir de l'énergie de liaison, D (A - B), et du potentiel d'ionisation de B, I⁺(B), ou à partir du potentiel d'ionisation de AB, I⁺(AB), et de l'énergie de liaison, D(A - B⁺) , :

$$(6) \quad LD_0 = D(A - B) + I^+(B) = I^+(AB) + D(A - B^+).$$

Si les fragments sont formés dans des états électroniques excités, la limite de dissociation (LD) correspondante (énergie nécessaire pour former les fragments dans ces états sans énergie de translation) sera fonction de LD_0 et des énergies d'excitation électronique E^* :

$$(7) \quad LD = LD_0 + E^*(A) + E^*(B^+)$$

Dans le cas d'une molécule diatomique le potentiel d'apparition tel qu'il a été défini plus haut s'écrit :

$$(8) \quad PA = LD + E_t$$

ou encore en fonction de l'énergie cinétique E de l'ion qui est liée à E_t par la relation (1) :

$$(9) \quad PA = LD + (m_{AB}/m_A) E.$$

Pour chaque groupe d'ions on aura donc une variation linéaire du potentiel d'apparition en fonction de l'énergie cinétique E de l'ion ; l'extrapolation à $E = 0$ du segment de droite obtenu permet de déterminer la limite de dissociation correspondante. La valeur mesurée pour LD peut permettre soit de calculer certaines des grandeurs des relations (5)(6) et (7) en faisant des hypothèses sur les états électroniques des fragments, soit d'identifier ces états en comparant la LD mesurée aux LD calculées grâce aux données de la littérature. Dans la zone de Franck-Condon de l'état fondamental de AB, les PA donnent l'énergie de l'état moléculaire atteint, ce qui permet selon les cas d'identifier cet état ou d'attribuer une énergie à un état.

La validité de la relation (8) a été vérifiée pour les ions positifs de H_2 (B6 - L6), de N_2 (L7 - T1), de CO (F3, - L9 - T1), de NO et de HCl (H7) et pour les ions négatifs* de H_2 (S³), de O_2 (L9 - S6), de CO (C6 - F3 - L9 - S6 - T1) dans des expériences

* Pour les ions négatifs l'expression (6) donnant LD_0 devra être modifiée : $LD_0 = D(A - B) + AE(B)$, où $AE(B)$ est l'affinité électronique de B.

utilisant la méthode du potentiel retardateur pour la mesure de E et sans analyse de masse (appareils de Schulz et de Lozier), pour O^+ de CO et NO et O^- de CO, NO et O_2 (H 1,2) avec la méthode du potentiel retardateur et analyse en masse et pour les ions positifs de N_2 et O_2 (A 4,5 - E2 - K5) et de NO (A 4,5) dans des expériences avec analyse en masse et mesure de E par la méthode de déviation.

Si AB est une molécule polyatomique l'énergie en excès (par rapport à LD_0) qui lui est fournie peut être convertie non seulement en énergie de translation relative et en énergie d'excitation électronique des deux fragments mais aussi en énergie d'excitation vibrationnelle-rotationnelle du, ou, des fragments polyatomiques. Un terme correspondant à cette énergie devra être rajouté au second membre de la relation (8) et éventuellement de la relation (7). Ainsi la loi de variation du PA en fonction de E_t peut ne pas être linéaire et dépendra du processus particulier étudié.

Pour un groupe d'ions les PA et la LD mesurés fourniront les mêmes informations que dans le cas des molécules diatomiques. La valeur de la LD peut néanmoins être très imprécise si la courbe à extrapoler n'est pas une droite et l'interprétation d'une LD même précise peut être ambiguë car elle peut inclure un terme d'énergie de vibration-rotation. Enfin la loi de variation des PA en fonction de E_t fournit des indications sur le mode de répartition de l'excès d'énergie (par rapport à LD).

Si toute l'énergie en excès est convertie en énergie de translation relative on obtiendra, comme dans le cas des molécules diatomiques, une droite de pente 1. Ceci a été observé pour les ions négatifs H^- de H_2O (S4), O^- de CO_2 (S6), H^- de NH_3 (C15) et pour les ions positifs de C_3H_8 (E1) et de CO_2 (C_2H_6 , H_2O (E2 - K8))

Si une fraction constante de l'énergie en excès est convertie en énergie de vibration - rotation, on observera une droite de pente supérieure à 1 comme dans le cas de N^+ et N_2^+ de N_2O (C15) et pour CH_3^+ de C_3H_8 et O^+ de CO_2 (A4, 5).

Si la fraction de l'énergie en excès convertie en énergie de vibration-rotation croît sans cesse, la courbe obtenue aura une pente constamment croissante ; ceci a été observé pour les ions négatifs de N_2O (S5). Inversement si la fraction diminue, la pente décroîtra sans cesse.

Si, enfin, la répartition d'une quantité donnée d'énergie en excès peut se faire de différentes manières, on observera une droite horizontale.

I. 3 Mécanismes d'ionisation dissociative.

Nous n'avons fait jusqu'ici aucune hypothèse sur le mécanisme détaillé de la réaction d'ionisation décrite par (I). Il est implicite dans l'établissement de la relation (8) que l'énergie fournie à la molécule (PA) est utilisée en partie pour l'ioniser et la dissocier (LD_0), le reste se retrouvant intégralement sous forme d'énergie interne et d'énergie cinétique de translation relative des fragments.

Ceci est parfaitement exact si la transition électronique initiale aboutit à un état moléculaire ionique qui se dissocie directement (fig. I.2a) ou est prédissocié (fig. I 2b) mais ceci peut devenir inexact si l'état moléculaire atteint est un état neutre excité qui peut soit s'autoioniser, l'ion résultant se dissociant ensuite, (fig. I, 3a) soit se dissocier, un des fragments neutres s'autoionisant (fig. 1. 3b). Dans ces deux derniers cas une partie de l'énergie fournie à la molécule peut être emmenée sous forme d'énergie cinétique par l'électron éjecté ; les études en spectroscopie atomique ont montré que l'autonionisation est d'autant plus rapide que cette énergie est faible.

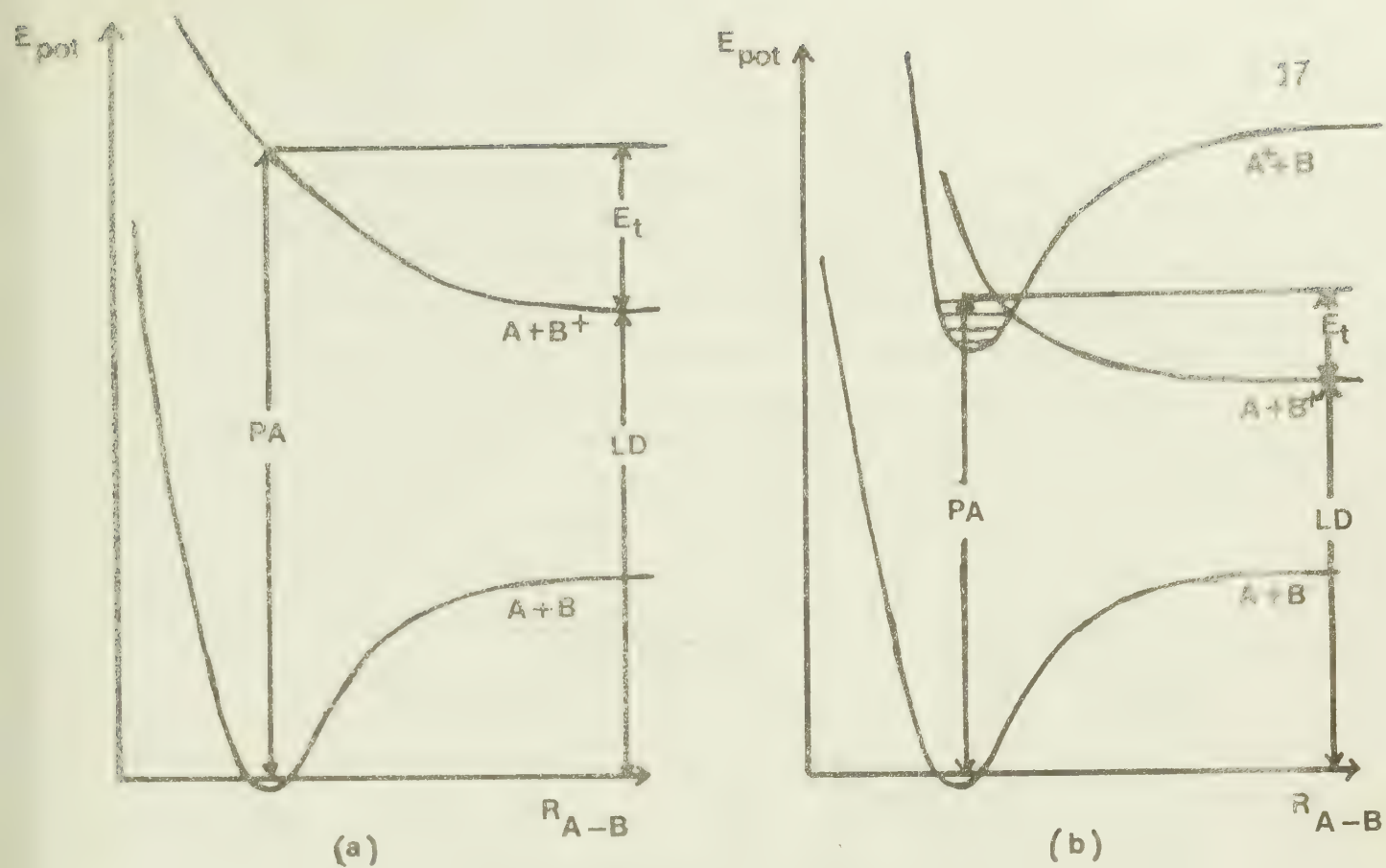


Figure I. 2.

Mécanismes d'ionisation dissociative pour lesquels la relation (8) est valable.

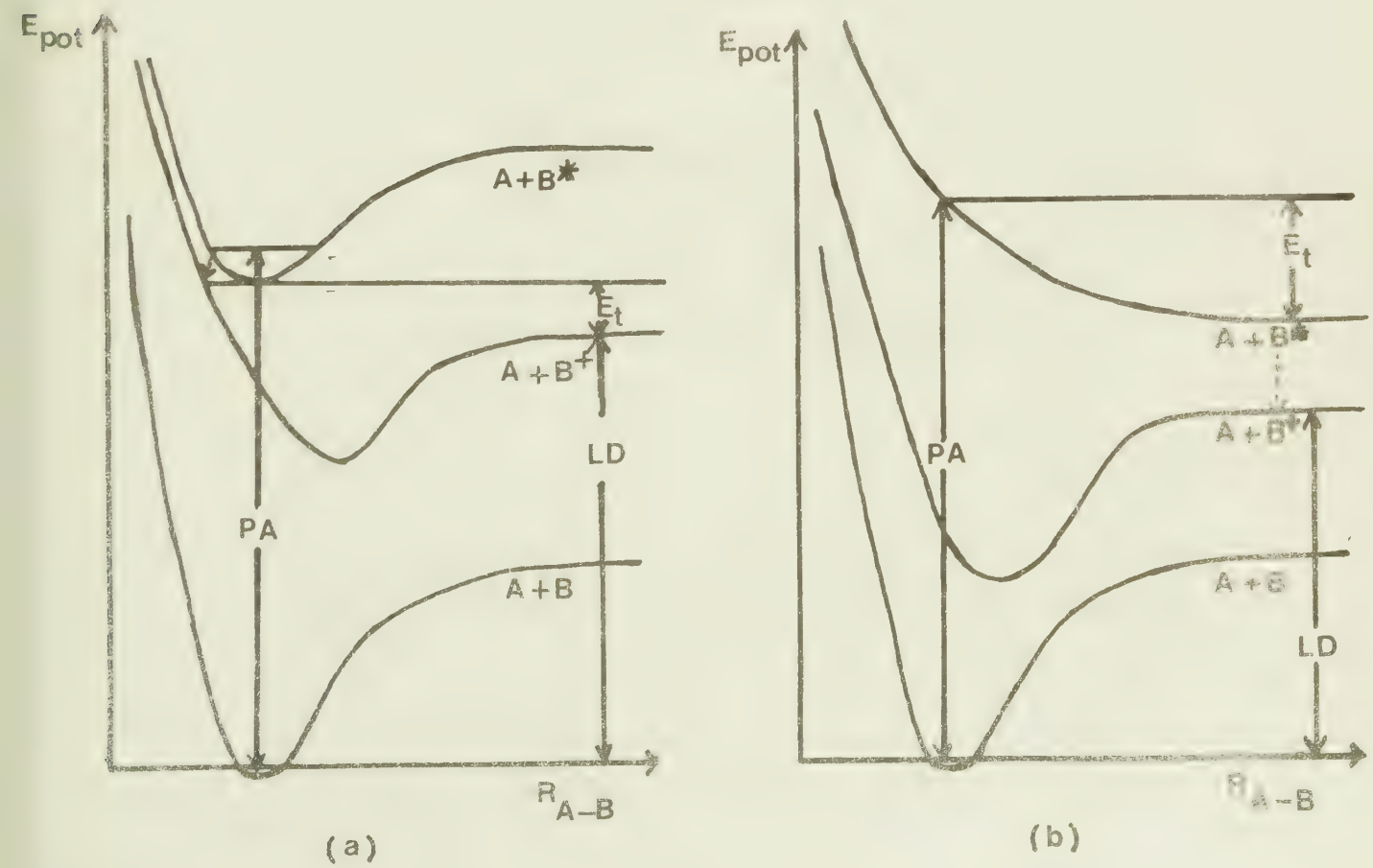


Figure I. 3.

Mécanismes d'autoionisation dissociative pour lesquels la relation (8) n'est pas valable.

Enfin on ne peut exclure la possibilité suggérée par Chupka^(C8) que les fragments soient formés par dissociation d'un état de l'ion moléculaire atteint par une transition radiative à partir de l'état excité de l'ion moléculaire initialement formé (fig. I.4). Dans ce cas l'énergie du photon émis doit être pris en compte dans le bilan d'énergie, la relation (8) est inexacte et l'extrapolation de la courbe $PA = f(E)$ à énergie cinétique nulle conduira à une valeur erronée de LD.

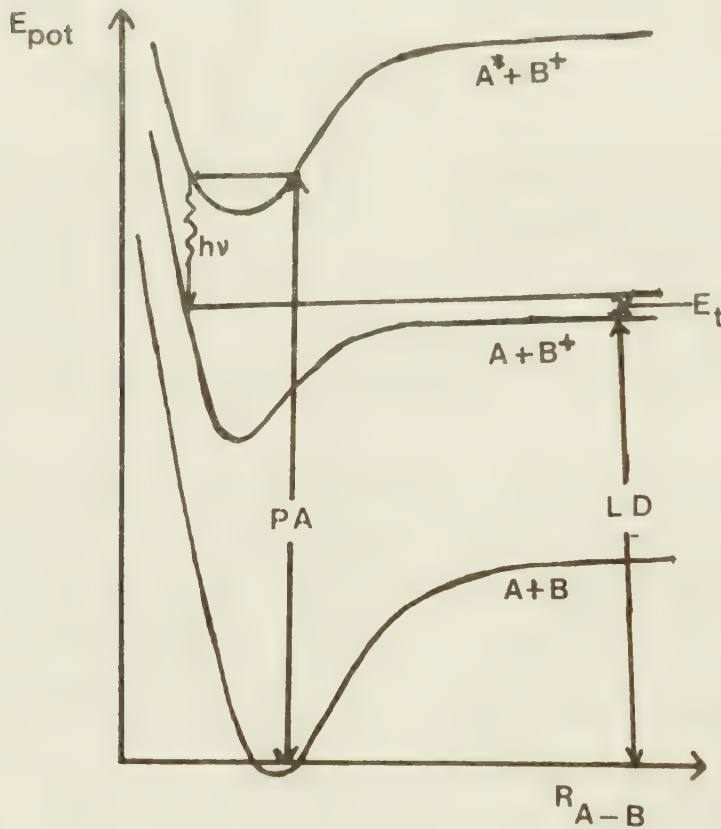


Figure I. 4

Mécanismes d'Ionisation Dissociative. Entre l'ionisation et la dissociation a lieu une transition radiative : la relation (8) n'est pas valable.

I.4 Lois de seuil.

Nous venons de voir que la mesure simultanée des énergies cinétiques initiales et des potentiels d'apparition d'ions fragments formés par impact électronique sur les molécules d'un gaz fournit des renseignements précieux sur les états électroniques moléculaires et sur ceux des fragments ainsi que sur la répartition de l'énergie fournie à la molécule. L'interprétation des résultats peut néanmoins être erronée si le mécanisme détaillé de l'ionisation dissociative n'est pas établi.

La variation avec l'énergie des électrons incidents du nombre d'ions formés par un processus donné, qui est fonction de la loi de seuil pour la transition électronique initiale, devrait, à priori, nous permettre de distinguer les mécanismes d'ionisation pour lesquels la transition initiale conduit à un état moléculaire ionique de ceux pour lesquels la transition initiale conduit à un état excité (autoionisation). En effet la loi de seuil, c'est-à-dire la variation de la probabilité de transition vers un état en fonction de l'énergie des électrons incidents à proximité du seuil (PA), doit être différente pour ces deux types de transition. Les lois de seuil pour l'ionisation et l'excitation ont été examinées théoriquement (G2 - M19 - W3, 6) et expérimentalement. La loi de seuil pour l'ionisation est généralement admise comme étant une fonction linéaire ou quasi-linéaire de l'excès d'énergie des électrons au-dessus du seuil. Pour l'excitation les résultats sont loin d'être aussi nets ; la théorie prédit pour l'excitation d'atomes une loi de seuil fonction de l'excès d'énergie des électrons à la puissance $1/2$ pour les transitions sans variation du nombre quantique azimutal et à la puissance $3/2$ pour les transitions où ce nombre varie de ± 1 . (M 19), la croissance suivant une courbe convexe de courants d'ions atomiques formés par des mécanismes d'autoionisation a été observée par Morrison (M 18), mais Melton et Hamill (M9) et Briglia et Rapp (B9) interprètent comme processus d'autoionisation des processus de formation d'ions parents ou fragments pour lesquels le courant d'ions croît linéairement avec l'excès

d'énergie des électrons. Ces résultats ne sont pas forcément contradictoires : en effet si la résolution en énergie des électrons est de l'ordre du dixième d'électronvolt et si plusieurs états préionisés* relativement serrés (un dixième d'électronvolt environ) donnent naissance à l'ion, l'ensemble des parties des courbes convexes fournira une croissance quasi-linéaire du courant d'ions au-dessus du seuil.

Dans nos expériences, où la résolution en énergie des électrons est de plusieurs dixièmes d'électronvolt, nous ne pouvons espérer caractériser le mécanisme d'ionisation dissociative à partir de sa loi de seuil.

Ainsi aucun des résultats expérimentaux obtenus ne peut nous permettre à lui seul d'établir le mécanisme de l'ionisation dissociative conduisant à la formation d'un groupe d'ions. Nous serons donc amenés à confronter l'expérience avec un modèle des états moléculaires que nous établirons pour chaque molécule par une méthode que nous allons examiner maintenant .

II - METHODE DE CONSTRUCTION DU MODELE DES ETATS MOLECULAIRES.

Pour décrire et interpréter l'ionisation dissociative il faut idéalement disposer de l'ensemble des hypersurfaces de potentiel des états électroniques de la molécule et de l'ion moléculaire, connaître leurs interactions et leurs voies de dissociation. Un tel modèle est bien entendu impossible à établir dans l'état actuel des choses où déjà pour les molécules diatomiques on ne dispose que de données fragmentaires sur les états excités de l'ion.

Le modèle que nous avons cherché à établir est plus modestement un diagramme de corrélation entre les états de l'ion moléculaire et les états des fragments. Nous appelons diagramme de

* Les états préionisés sont en général des états de séries de Rydberg convergeant vers un état excité de l'ion moléculaire ; un ion donné pourra donc être formé par des mécanismes où la transition initiale est vers un des états d'une série d'états qui peuvent être très proches.

corrélations le diagramme des liaisons entre états de l'ion moléculaire et états des fragments. Il est construit en admettant que, au cours de la dissociation, une seule coordonnée moléculaire -la distance entre les deux fragments- varie, les autres restant constantes, ce qui constitue une approximation.

Pour relier les états de l'ion moléculaire aux états des fragments nous faisons appel à la théorie des groupes (cf Fiquet-Fayard^{F3}). L'état d'une molécule ou d'un ion moléculaire est décrit par une fonction d'onde électronique qui a les propriétés de symétrie d'une des représentations irréductibles (R.I.) du groupe de symétrie auquel appartient la molécule ; cette fonction d'onde est notée à l'aide du symbole de la R.I. correspondante. Au cours de l'allongement d'une liaison certains éléments de symétrie de la molécule disparaissent en général et la fonction d'onde se modifie mais possède, par rapport aux éléments de symétrie conservée par la molécule, les mêmes propriétés de symétrie que la fonction d'onde initiale. La théorie des groupes permet de déterminer à quelle R.I. du nouveau groupe de symétrie appartient la nouvelle fonction d'onde ou à quelles R.I. appartiennent les nouvelles fonctions d'onde si la fonction d'onde initiale est dégénérée et si cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée par l'abaissement de la symétrie de la molécule. De la même manière l'état de chaque fragment est décrit par une fonction d'onde qui appartient à une R.I. de son groupe de symétrie ; si on approche les fragments de manière à reconstituer la molécule, en passant par une configuration géométrique qui appartient au même groupe de symétrie que la configuration géométrique de la molécule déformée, on supprime pour chaque fragment certains éléments de symétrie et sa fonction d'onde modifiée appartiendra à une R.I. du nouveau groupe de symétrie. La fonction d'onde de l'ensemble des deux fragments est

en première approximation le produit des fonctions d'onde des deux fragments ; la théorie des groupes nous permet de déterminer les R.I. auxquelles appartiennent les fonctions d'onde résultant de ce produit (selon les cas une ou plusieurs fonctions d'onde résulteront d'un tel produit). Ainsi nous pourrons corrélérer les états de l'ion moléculaire à ceux des fragments en passant par l'intermédiaire du groupe de symétrie de la configuration géométrique de symétrie minimum pour la dissociation considérée ; dans cette configuration l'état de l'ion moléculaire et l'état formé par la combinaison des états des deux fragments devront avoir la même symétrie, autrement dit appartenir à la même R.I. du groupe de symétrie puisque nécessairement la fonction d'onde du système devra avoir tout au long de la dissociation les mêmes propriétés de symétrie par rapport aux éléments de symétrie conservés. Nous appliquerons de plus la règle de non-croisement des états de même symétrie qui a été démontrée pour les molécules diatomiques (Van Neumann et Wigner (V2)) et qui peut être étendue au cas des molécules polyatomiques dans la mesure où la configuration nucléaire évolue en conservant la même symétrie ($\text{Naqv}^{(N4)}$); le cas particulier que nous avons généralement considéré est celui où une seule distance internucléaire varie, les autres restant fixes, le groupe de symétrie dans lequel on examine les états est celui pour lequel la variation de la distance internucléaire (de la distance d'équilibre dans la molécule à une distance infinie) ne détruit aucun élément de symétrie.

Pour établir le diagramme de corrélation par la méthode que nous venons de décrire il faut disposer de la liste complète et ordonnée des états de l'ion moléculaire et de celle des états des fragments. Cette dernière devra comprendre les états du couple "ion étudié + fragment neutre complémentaire" et ceux du couple opposé. La liste des états de l'ion moléculaire sera établie dans la zone de Franck-Condon de l'état fondamental de la molécule, c'est-à-dire pour une configuration géométrique de l'ion identique à celle de la molécule puisque par transition verticale c'est cette région de l'hypersurface de potentiel de l'état de l'ion qui est atteinte, ce qui ne préjuge en aucune façon de la confi-

guration géométrique d'équilibre de l'ion dans un état donné. Nous verrons plus loin comment nous avons établi ces listes pour chaque molécule étudiée à l'aide des données expérimentales et théoriques de la littérature.

Nous avons examiné au cours de ce chapitre ce qu'était l'ionisation dissociative et comment la mesure de grandeurs, tels les potentiels d'apparition et les énergies cinétiques initiales d'un ion, permettait de discuter les différents modes de formation de cet ion. Avant d'examiner les résultats obtenus nous allons décrire les méthodes de mesure employées.

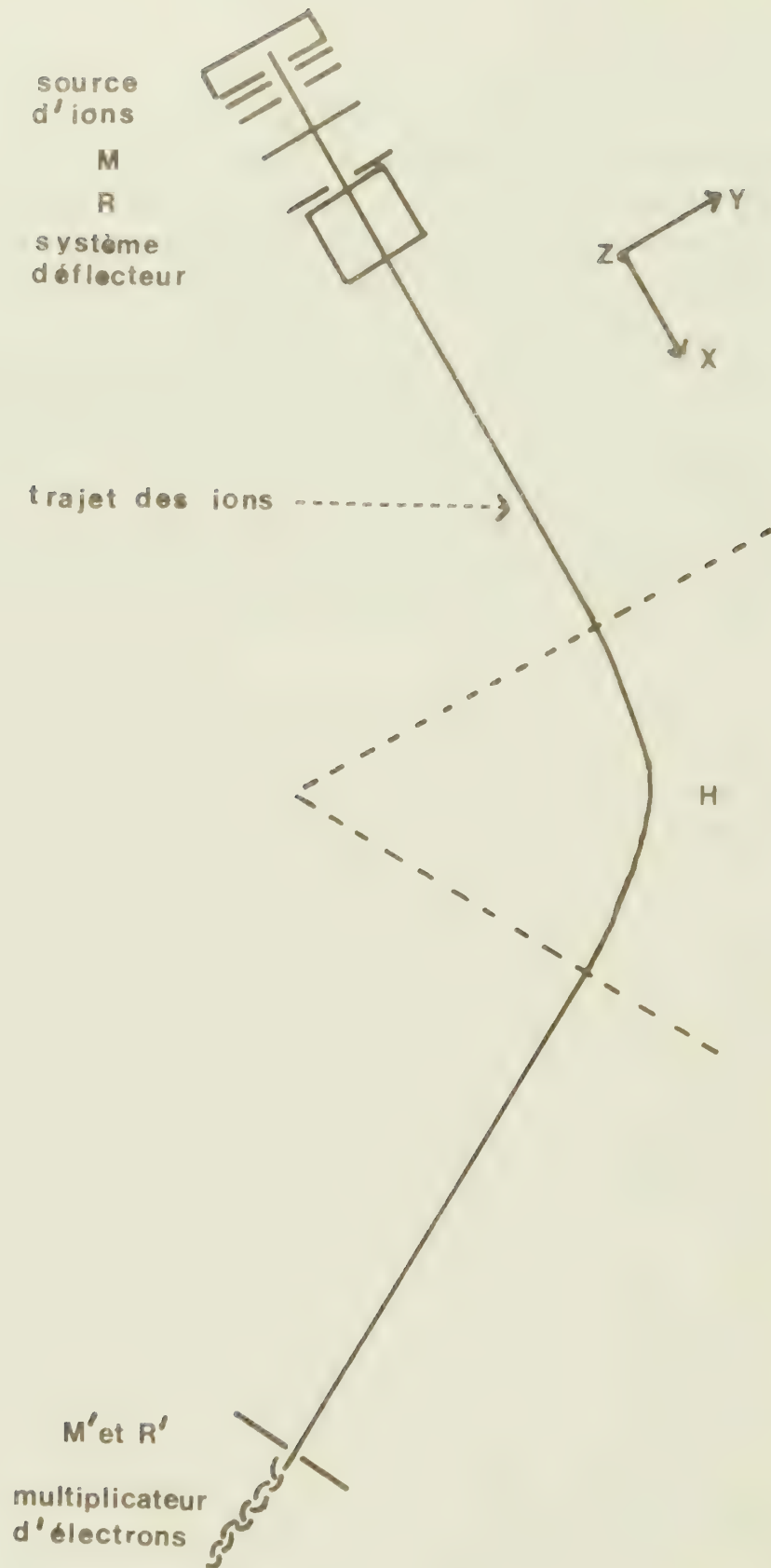


Figure 11.1

Schéma de l'appareil

Chapitre II

METHODES EXPERIMENTALES

L'appareil que nous utilisons pour l'étude de l'ionisation dissociative par la méthode décrite dans le chapitre précédent doit permettre la mesure simultanée des potentiels d'apparition et des énergies cinétiques initiales d'un ion de masse donnée. Nous décrirons d'abord l'appareil utilisé puis nous examinerons les problèmes que posent la mesure de l'énergie cinétique et la mesure des potentiels d'apparition ; enfin nous décrirons une expérience et le traitement des données obtenues.

I - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Nous disposons d'un spectromètre de masse commercial (Atlas CH4) à secteur magnétique que nous avons modifié. Le schéma de principe de l'appareil est donné sur la figure II.1. Les ions formés par impact électronique dans la chambre d'ionisation sont extraits, focalisés et accélérés par un système d'électrodes ; ils sont analysés selon une de leurs composantes de vitesse initiale dans une direction (Z) perpendiculaire à leur direction de propagation (X) grâce au système déflecteur placé à la sortie de la source d'ions ; ils traversent ensuite la région de champ magnétique, ce qui permet leur analyse en fonction du rapport de leur masse à leur charge ; ils sont enfin collectés sur la première dynode d'un multiplicateur d'électrons.

I.1. La source d'ions

Des ions fragments dont la composante de vitesse initiale suivant Z est élevée ne seront extraits de la source d'ions que s'ils sont formés loin du centre de la source comme nous le verrons plus loin. La source d'ions construite en fonction de cet impératif est donc allongée dans la direction Z. Un schéma de la source est donné sur la figure I.2 ; une cathode (C) fournit une nappe d'électrons qui traverse la chambre d'ionisation où est introduit le gaz (G) ; la nappe est ensuite recueillie sur les trappes (T) ; les ions formés sur toute la largeur de la nappe sont extraits et focalisés par les électrodes (E) et (L) et pénètrent dans une région sans champ par la fente de définition en masse (M). La pression de gaz étudié dans la chambre est de 10^{-4} à 10^{-5} torr alors que la pression résiduelle est inférieure à 10^{-6} torr.

La cathode

La cathode et ses accessoires sont représentés schématiquement sur la figure II.3. La cathode proprement dite est un tube de nickel dont la face avant aplatie est recouverte d'une couche émissive faite d'un mélange de poudre de nickel, d'oxydes de baryum et de strontium. Elle est chauffée indirectement par trois enroulements de fil de tantale. Enfin elle est entourée de deux boîtes réflectrices qui limitent les pertes de chaleur par rayonnement, la première de ces boîtes servant en même temps de Wehnelt.

L'utilisation de cette cathode, plutôt que d'un filament émettant un faisceau d'électrons dans la direction Z, présente trois avantages. D'une part la température d'émission des électrons est plus basse, ainsi leur distribution d'énergie d'origine thermique est plus

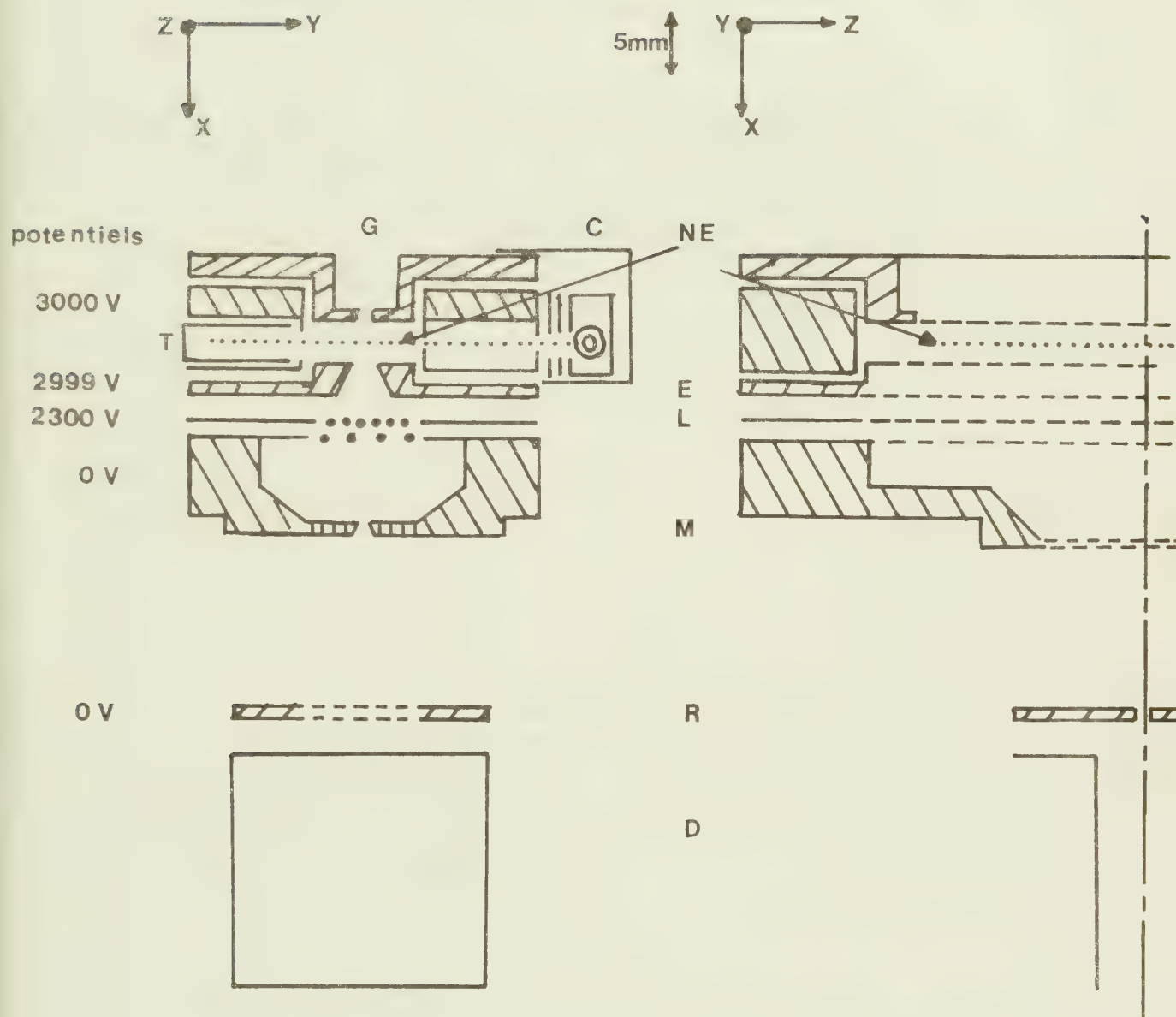


Figure II.2

La source d'ions

C : cathode ; T : trappes ; NE : nappe d'électrons ;
 G : introduction du gaz ; E : extractrices ; L : len-
 tilles ; M : fente de définition en masse ; R : fente
 de définition en énergie cinétique ; D : plaques dé-
 flectrices.

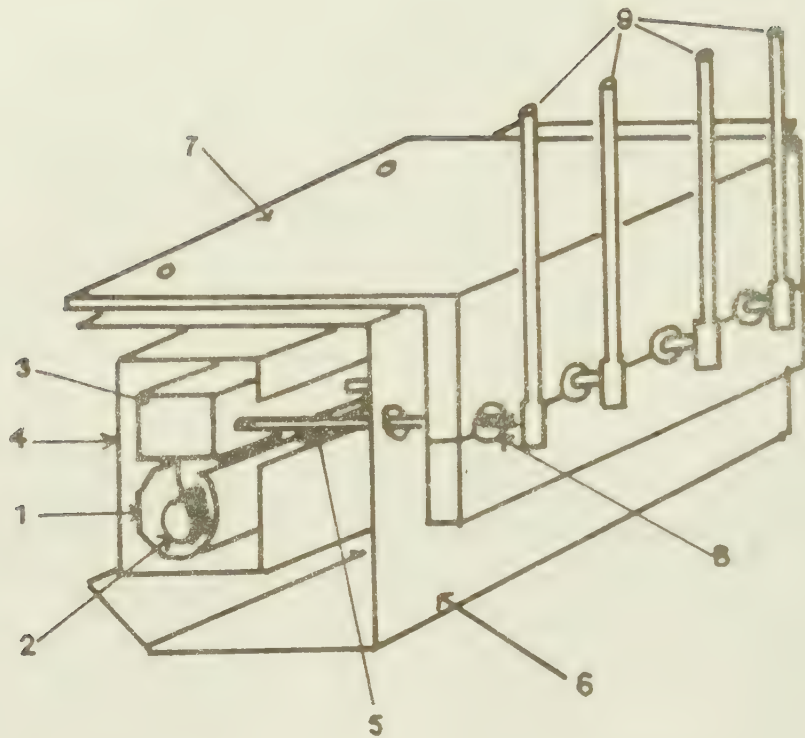


Figure II.3

Montage de la cathode

1. Cathode - 2. Un des trois enroulements chauffants - 3. Pièce isolante supportant les trois enroulements, la cathode et le wehnelt - 4. Wehnelt percé d'une fenêtre par où sortent les électrons - 5. Une des quatre tiges d'arrivée de courant qui servent aussi à fixer les pièces 1, 2, 3 et 4 - 6. Deuxième boîte réflectrice - 7. Pièce de support et de fixation de l'ensemble sur la source d'ions - 8. Perle d'isolement - 9. Prises

étroite. D'autre part ces électrons sont émis d'une surface équipotentielle. Enfin la densité de courant d'électrons peut être constante sur toute la largeur de la nappe. Si les deux premiers points sont toujours vrais, le troisième exige que la température de la cathode soit constante sur toute sa longueur, ce qui a été obtenu grâce aux trois éléments chauffants indépendants. L'équilibrage est effectué en mesurant les courants d'électrons reçus par les trois trappes placées en regard de

la cathode et en variant les courants de chauffage pour rendre ces trois courants égaux. On obtient ainsi des courants égaux à 10 % près sur les trois trappes.

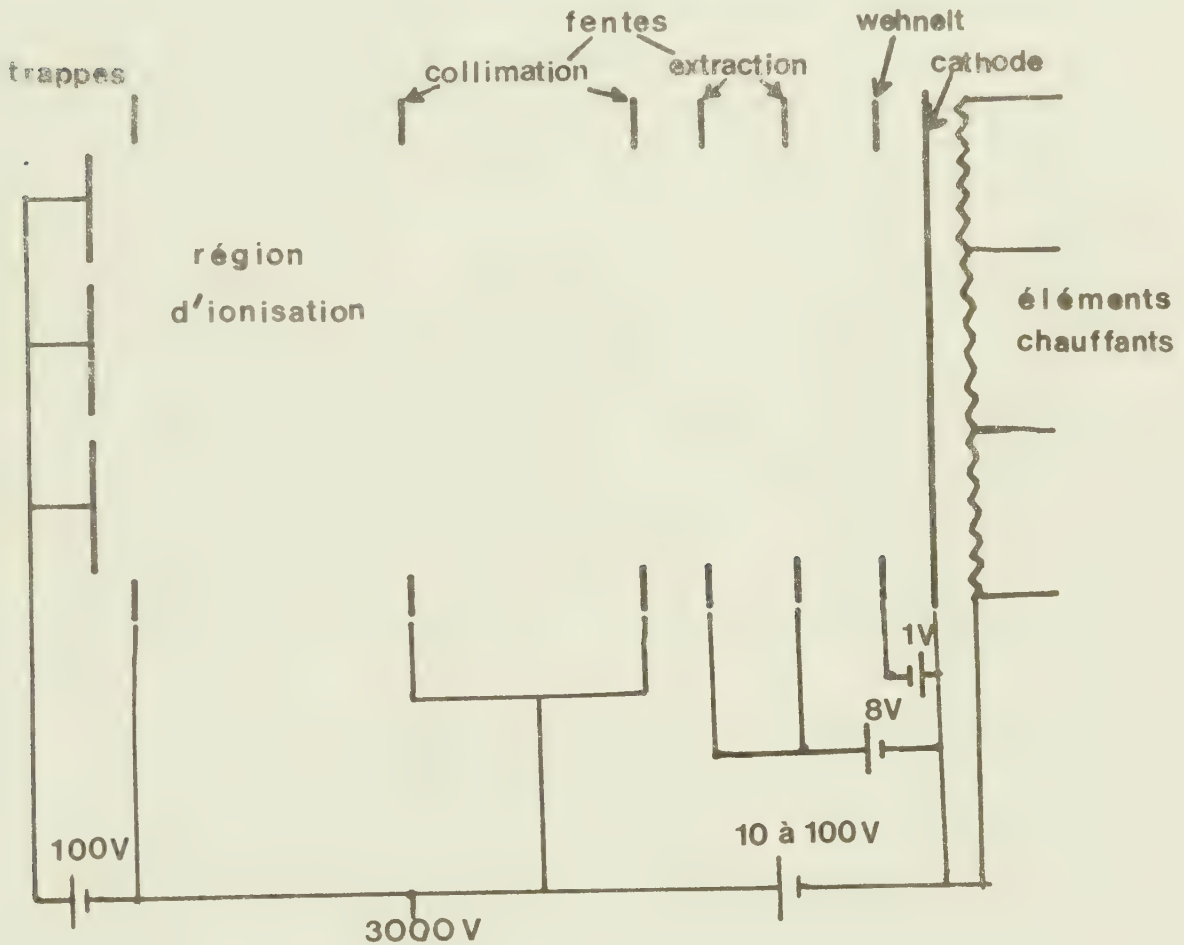


Figure II.4

Schéma de l'optique électronique

Un schéma de l'optique électronique est donné sur la figure II.4. Deux plaques munies de fentes allongées dans la direction Z et portées à un potentiel d'extraction fixe par rapport à celui de la cathode permettent d'extraire les électrons qui sont ensuite accélérés par le potentiel existant entre la cathode et la chambre d'ionisation. L'extraction par ce système de deux

plaques permet d'éviter en partie les perturbations dues à la variation du potentiel d'accélération. La nappe d'électrons obtenue est collimatée par deux fentes (1×35 et $0,5 \times 35$ mm) avant de pénétrer dans la région d'ionisation (cf fig. II.4) ; son épaisseur au centre de cette région est de l'ordre du mm et sa largeur utile environ 30 mm ; le courant d'électrons reçu par chaque trappe varie de 10 à 30 micro-ampères selon l'énergie des électrons.

Extraction et accélération des ions

Les ions formés sur toute la largeur de la nappe sont extraits et accélérés par les électrodes (E) et (L) qui sont deux paires de demi-plaques définissant des fentes allongées dans la direction Z. En effet nous voulons mesurer la composante suivant Z de la vitesse initiale des ions ; les champs d'extraction et d'accélération ne doivent donc pas perturber cette composante de vitesse.

Pour que des ions ayant une grande composante de vitesse initiale dans la direction Z sortent de la source d'ions il faut, comme nous le verrons plus loin, les extraire rapidement mais par ailleurs le champ électrique doit être faible au niveau de la nappe d'électrons afin de ne pas la perturber. Un compromis entre ces deux exigences contraires est obtenu en extrayant les ions par le champ de pénétration des lentilles L. Au niveau de la nappe d'électrons la chute de potentiel est de quelques dixièmes de volt mais la variation du potentiel est ensuite suffisamment rapide pour permettre une bonne extraction des ions. La valeur des potentiels des différentes parties de la source est indiquée sur la figure II.2.

I.2. Le système déflecteur

Le système déflecteur placé à la sortie de la source d'ions permet d'analyser les ions par la méthode de déviation selon leur composante de vitesse initiale dans une direction Z perpendiculaire à leur direction d'accélération.

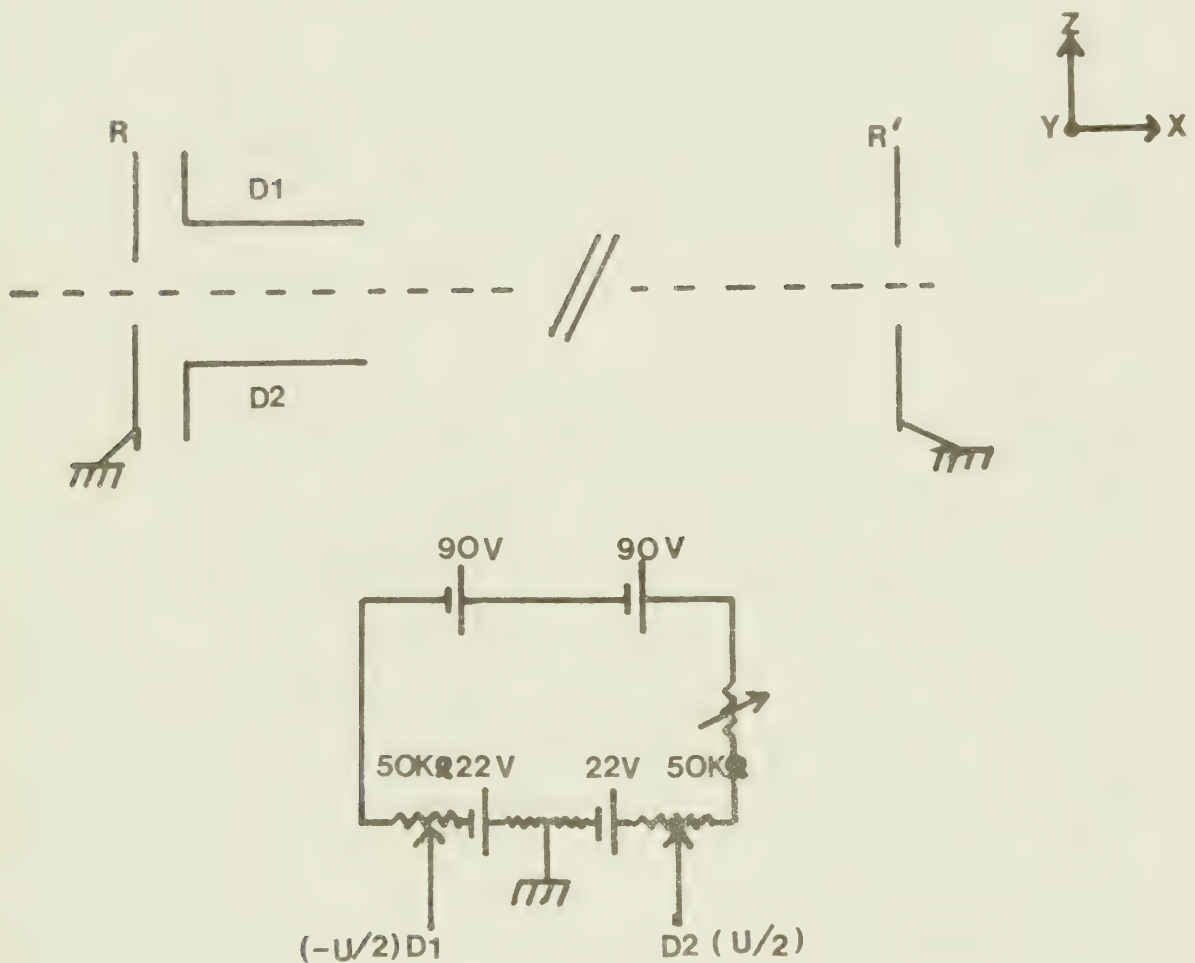


Figure II.5

Le système déflecteur
 R et R' : fentes de définition
 D1 et D2 : plaques déflectrices

Le schéma de la figure II.5 représente le système défecteur. Ce système est constitué d'une fente R placée à la sortie de la source d'ions, de deux plaques parallèles entre elles et perpendiculaires à la direction Z qui sont portées à des tensions de $+ U/2$ et $- U/2$ respectivement par rapport à la masse et d'une fente R' identique à R placée à l'entrée du collecteur. Les ions qui passent la fente R avec une composante de vitesse u_z pénétreront dans la fente R' si le champ électrique entre les deux plaques a la valeur convenable pour modifier leur trajectoire. La relation entre la différence de potentiel U (en volts) et l'énergie cinétique associée à u_z (E_z en électronvolts) est alors :

$$(10) \quad E_z = U^2 / a^2 V$$

où V est la tension d'accélération des ions suivant leur direction de propagation X (en volts) et a un coefficient qui dépend de la géométrie du système et qui vaut ici 0,69. La relation (10) est démontrée dans l'annexe I où les méthodes de mesure de a sont également indiquées.

Le balayage de la tension U est effectué par l'intermédiaire d'un moteur pas à pas qui agit sur les curseurs de deux potentiomètres qui sont par ailleurs reliés aux deux plaques.

I.3. L'analyse en masse

Les ions accélérés par la tension V traversent la fente M placée au point objet du spectromètre de masse, puis la région de champ magnétique H où ils sont déviés suivant le rapport de leur masse à leur charge ; les ions pour lesquels la relation (11) est vérifiée passeront alors la fente M' placée au point image du

spectromètre de masse avant le collecteur. La relation (11) est l'équation d'un spectromètre de masse à secteur magnétique de 60° dont le rayon de courbure est r :

$$(11) \quad M/n = 4,8 \cdot 10^{-5} r^2 H^2 / V$$

avec M en unité de masse atomique, n en unité de charge élémentaire, H en gauss, V en volts et r en centimètres.

1.4. Collection et mesure du courant d'ions

Les ions qui ont passé les fentes croisées de l'analyseur sont focalisés sur la première dynode d'un multiplicateur d'électrons. Le multiplicateur d'électrons comporte 17 dynodes de cuivre-béryllium qui supportent les remises à l'air.

Les impulsions d'électrons qui résultent de l'impact de chaque ion sont amplifiées et mises en forme avant d'être envoyées à l'entrée d'un compteur rapide. Pour nos expériences l'utilisation du comptage plutôt que d'une mesure continue du courant d'électrons à l'anode du multiplicateur offre plusieurs avantages : d'une part les nombres d'ions que nous mesurons sont souvent faibles et leur détection par une mesure continue est problématique ; nous augmentons donc la sensibilité de détection (quelques coups par secondes) ; en comptant suffisamment longtemps sur chaque point nous pouvons aussi augmenter la précision (le temps de comptage par point est généralement de 10 secondes) ; d'autre part le nombre d'ions compté par point est enregistré sur une bande perforée, ce qui rend possible le traitement automatique des résultats, indispensable comme nous le verrons plus loin.

II - MESURE DE L'ENERGIE CINETIQUE

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour mesurer l'énergie cinétique initiale des ions avec analyse en masse. Dans tous les cas une composante de la vitesse initiale des ions est mesurée soit dans la direction d'extraction des ions par des méthodes de potentiel retardateur^(C11-D5,6-F9,10-H1-K1-M14-R7), par analyse magnétique à haute résolution^(D9-H2,3-T1), par analyse électrostatique^(S17,18), en utilisant un filtre de Wien^(C6,7) ou par une méthode de temps de vol^(D1-F11-H3,6-R4), soit dans une direction perpendiculaire à la direction d'extraction des ions par la méthode de déviation. La méthode de déviation initialement proposée par Reese et Hipple^(R2) et par Berry^(B3), développée par Taubert^(T2) et par Durup^(D10) a été utilisée par de nombreux auteurs^(A4,5-E1,2-F14,16-K8-O3-R2-T3) ; nous l'avons utilisée au cours de ce travail car elle se distingue par un emploi aisé et une bonne précision.

II.1. Distributions d'une composante de vitesse et distributions d'énergie cinétique

Quelle que soit la méthode employée on mesurera la distribution d'une seule des composantes de la vitesse initiale (ou son intégrale par les méthodes de potentiel retardateur). Pour déterminer, à partir de cette distribution, la distribution d'énergie cinétique, il faut connaître l'efficacité avec laquelle l'appareil utilisé collecte les ions suivant les valeurs de leurs composantes de vitesse dans les deux autres directions, c'est-à-dire les conditions de discrimination. Taubert^(T2) et Durup^(D10) ont établi les relations liant la distribution d'une composante de vitesse à la distribution d'énergie cinétique pour différentes conditions de discrimination et en faisant l'hypothèse que la distribution des vitesses est isotrope.

Si aucune discrimination n'est exercée sur les deux composantes de vitesse non mesurées on a entre la distribution $p(u_z)$ de la composante de vitesse mesurée et celle de la vitesse absolue $P(u)$ la relation* (D10):

$$(12) \quad p(u_z) \sim \int_{u_z}^{\infty} P(u)/u \, du$$

et inversement :

$$(13) \quad P(u) \sim -u \frac{dp(u)}{du}$$

la distribution d'énergie cinétique $\pi(E)$ est liée à $P(u)$ par la relation :

$$(14) \quad \pi(E)dE = P(u)du$$

ce qui donne finalement :

$$(15) \quad \pi(E) \sim -\frac{dp(u)}{du}$$

La simplicité de la relation (15) nous a incités à nous placer dans des conditions expérimentales de non discrimination, ce qui exige que les ions soient fortement extraits dès leur formation, rapidement accélérés, bien focalisés dans le sens de la largeur des fentes (pas de discrimination suivant la valeur de u_y) et que les fentes de définition en masse soient larges (pas de discrimination suivant la valeur de u_x).

* Ces relations sont données à un coefficient de proportionnalité près, ce que nous indiquons par le signe $\sim$

Il nous est rapidement apparu^{*} que nous ne pouvions atteindre totalement ces conditions idéales, ce qui était prévisible car il était impossible d'extraire très rapidement les ions sans perturber la nappe d'électrons et, comme nous l'avons indiqué plus haut, nous avons dû adopter un compromis entre ces deux exigences contraires. Ainsi les ions dont la composante de vitesse initiale dans la direction Y est faible sont collectés préférentiellement à ceux pour lesquels cette composante est élevée, l'efficacité de collection variant continûment avec la valeur de cette composante.

Dans la situation limite correspondante où les ions ne sont collectés que si leur composante de vitesse $|u_y|$ est inférieure à une certaine valeur $(u_y)_0$, Durup (D10) a montré que pour u et $u_z \gg (u_y)_0$ on avait la relation :

$$(16) \quad p(u_z) \sim \int_{u_z}^{\infty} \frac{P(u)}{u} \frac{du}{\sqrt{u^2 - u_z^2}}$$

Dans les deux cas limites on peut donc écrire :

$$(17) \quad p(u_z) \sim \int_{u_z}^{\infty} \frac{P(u)}{u} f(u^2 - u_z^2) du ,$$

où la fonction f a dans les deux cas les formes représentées sur la figure II.6.

^{*} D'après la relation (12) la distribution $p(u_z)$ mesurée sans discrimination doit être continûment décroissante quelle que soit la fonction $P(u)$. Nous avons mesuré la distribution $p(u_z)$ pour l'ion CH_3^+ du propane dont la distribution $\pi(E)$ comporte un groupe à énergie cinétique élevée (E1-F14-M14-01-S17-T4) ; la distribution obtenue n'était pas continûment décroissante (cf Fig. II.8).

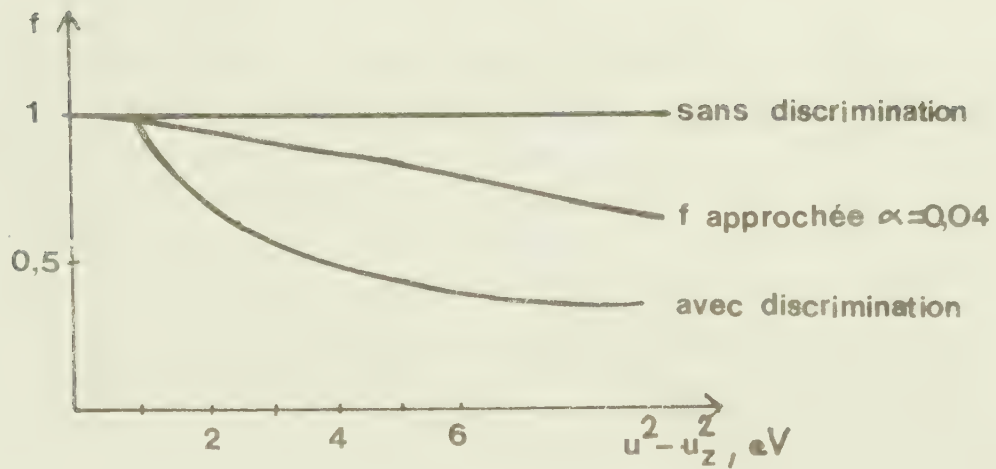


Figure II.6

Dans la situation intermédiaire qu'est notre situation expérimentale nous avons cherché à représenter la fonction f par une fonction gaussienne :

$$(18) \quad p(u_z) \sim \int_{u_z}^{\infty} \frac{P(u)}{u} \exp - \alpha(u^2 - u_z^2) du$$

ce qui conduit à :

$$(19) \quad P(u) \sim - u p'(u) + 2\alpha u^2 P(u)$$

et pour $\pi(E)$ en utilisant la relation (14) on a finalement :

$$(20) \quad \pi(E) \sim - P'(u) + 2\alpha u p(u)$$

On introduit donc par rapport au cas idéal de non discrimination (relation 15) un terme correctif $2\alpha u p(u)$. Le coefficient a été ajusté empiriquement à l'aide de la distribution de l'ion CH_3^+ du propane. La variation du maximum du pic à énergie cinétique élevée ou pic satellite et de la largeur à mi-hauteur de ce pic en fonction du coefficient 2α est représentée sur la

figure II.7. La valeur admise pour la position du maximum du pic est de 2,5 eV (cf par exemple Fuchs et Taubert^(F14)). Ceci nous amène à choisir pour 2α la valeur de 0,085 eV⁻¹ *. La largeur à mi-hauteur du pic satellite est alors de 1,5 eV (cf Fig. II.7) ce qui est en accord raisonnable avec la largeur que l'on peut déduire des distributions d'énergie cinétique publiées par d'autres auteurs^(E1-F14) compte tenu des différences dans les conditions expérimentales (énergie des électrons, température de la source d'ions). La distribution d'énergie ainsi obtenue est représentée avec la distribution mesurée $p(u_z)$ et la distribution calculée sans correction sur la figure II.8.

La relation (20) nous permettra donc de calculer à partir des distributions $p(u_z)$, que nous mesurons, la distribution $\pi(E)$ d'énergie cinétique initiale des fragments.

Les molécules de gaz possèdent au moment de leur ionisation dissociative une certaine vitesse thermique. La distribution de cette vitesse est une distribution de Maxwell-Boltzmann et est fonction de la température de la source d'ions. Ainsi à ce que nous appelons la vitesse initiale de l'ion fragment, qui correspond à l'excès d'énergie fourni à la molécule, vient s'ajouter vectoriellement la vitesse thermique. La distribution d'énergie cinétique mesurée n'est donc pas la distribution d'énergie cinétique initiale mais une distribution élargie par la distribution thermique comme l'ont montré Chantry et Schulz^(C5) et Stanton et Monahan^(S18). Pour

* Dans la formule (20) nous exprimons les vitesses u en eV^{1/2} ; pour que la relation soit correcte α s'exprimera donc en eV⁻¹ et sa valeur sera la même quelle que soit la masse de l'ion étudié.

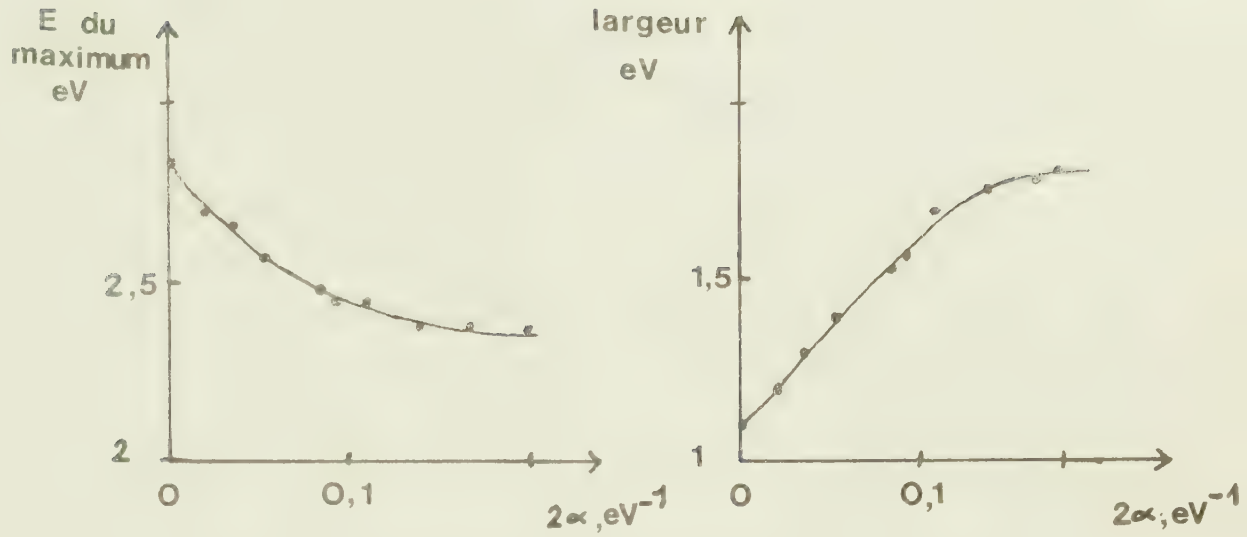
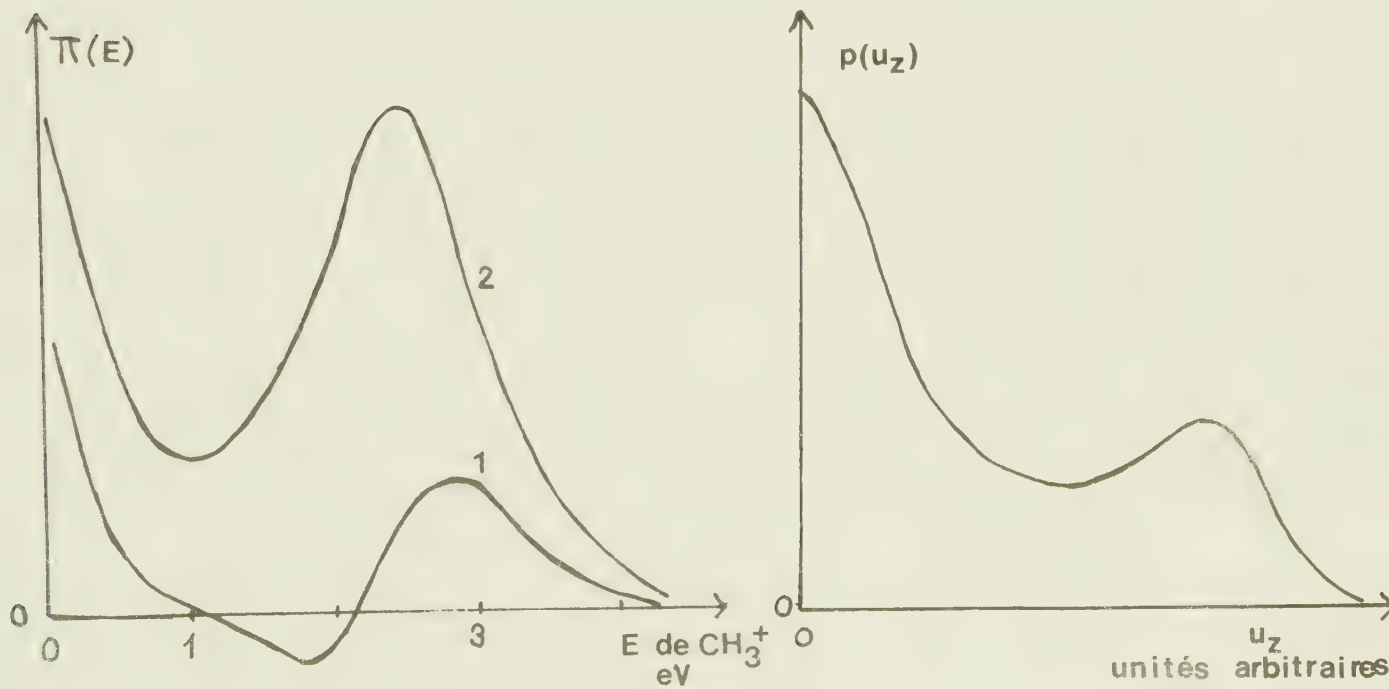


Figure II.7

Variation des paramètres du pic satellite en fonction du coefficient de correction 2α



$\pi(E)$ déduite de $p(u_z)$ par la relation (15) : courbe 1 et par la relation (20) avec $2\alpha = 0,085$: courbe 2 .

$p(u_z)$ mesurée

Figure II.8

obtenir la distribution d'énergie cinétique initiale de l'ion fragment il est nécessaire de faire une déconvolution de la distribution mesurée par la distribution thermique, ce qui devient une opération délicate si la distribution d'énergie initiale est autre que pseudo-thermique. Pour les ions fragments que nous avons étudiés et qui ont une masse faible par rapport à la masse de la molécule parente, la correction à apporter est suffisamment faible pour qu'on puisse la négliger^{*}.

II.2. Limite supérieure de la valeur mesurable de la composante u_z

Au cours de la description de l'appareil nous avons indiqué que la source d'ions était allongée dans la direction Z afin de permettre la collection d'ions fragments formés avec une composante u_z élevée de vitesse initiale. Nous allons en examiner la raison.

Dans la source d'ions un ion formé avec une composante u_z de vitesse initiale suit le trajet représenté sur le schéma de la figure II.9. Pour que cet ion passe par la fente R, il faut que, pendant le temps t_x qu'il met à parcourir la distance D dans la direction X, il parcoure d dans la direction Z. Le temps t_x dépend des conditions d'extraction et connaissant celles-ci on

* Chantry et Schulz^(C5) donnent pour la largeur à mi-hauteur de la distribution résultant d'une unique valeur E_0 de l'énergie cinétique initiale la relation : $W_{1/2} = (11,0 \times m_B / m_{AB} \cdot k T E_0)^{1/2}$ où m_B et m_{AB} sont les masses de l'ion et de la molécule, T la température en degré Kelvin et k la constante de Boltzmann en eV/°K, ce qui donne par exemple pour un proton formé avec $E_0 = 2$ eV à partir de l'eau, la température de la source étant 450°K, une valeur de 0,2 eV pour $W_{1/2}$.

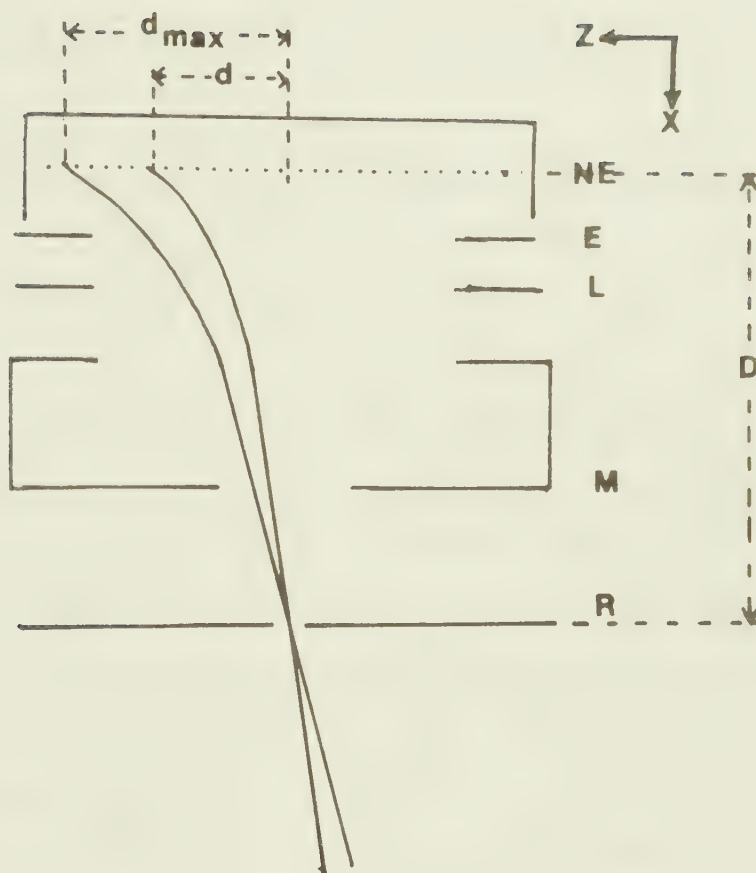


Figure II.9

Trajets d'ions possédant les composantes de vitesse u_z et $(u_z)_{\max}$.

peut le calculer (cf annexe II) ; si $d_{\max}$ est la distance maximum que peut parcourir un ion dans la direction Z, on obtient immédiatement pour la valeur maximum mesurable de u_z :

$$(21) \quad (u_z)_{\max} = d_{\max} / t_x$$

ou encore en écrivant :

$$(22) \quad \theta_x = t_x (2e/m)^{1/2} \quad \text{et} \quad (E_z)_{\max} = \frac{1}{2} \frac{m}{e} (u_z)_{\max}^2$$

avec θ_x le temps réduit, e la charge de l'électron, m la masse de l'ion et $(E_z)_{\max}$ l'énergie cinétique (en électronvolts) associée à $(u_z)_{\max}$:

$$(23) \quad (E_z)_{\max} = (d_{\max})^2 / (\theta_x)^2$$

Ainsi puisque, comme nous l'avons vu, le temps d'extraction ne peut être diminué au-delà d'une certaine limite sans que soit perturbée la nappe d'électrons, il faut pour augmenter la valeur de $(E_z)_{\max}$ augmenter $d_{\max}$ donc allonger la source d'ions dans la direction Z.

Dans nos conditions expérimentales où $d_{\max} = 15$ mm et en utilisant la valeur de θ_x calculée par la méthode décrite dans l'annexe II, soit $5 \text{ mm/V}^{1/2}$, on obtient pour $(E_z)_{\max}$ la valeur de 9 eV. Expérimentalement il est impossible de définir avec précision la valeur de $(E_z)_{\max}$ car nous ne disposons pas de distribution d'énergie cinétique étalon. Nous n'avons pas mesuré dans nos expériences les distributions au delà de 7 eV. Le nombre d'ions est, pour les valeurs supérieures, très faible ce qui peut être dû à un effet expérimental mais aussi correspondre à la distribution réelle.

II.3. Précision sur la mesure de E_z

La largeur Δu_z de la bande passante sur u_z qui permettra de définir la précision sur la mesure de E_z dépend de la largeur δ dans la direction Z des fentes R et R'. Sur la figure II.10 un cas extrême est représenté où un ion passe sur un bord de la fente R et sur le bord opposé de la fente R', dans ce cas on a :

$$(24) \quad \frac{\delta}{\Delta u_z} = \frac{L}{\sqrt{x}}$$

où L , longueur du parcours des ions entre R et R' vaut :

$$L = r\left(\frac{\pi}{3} + 2\sqrt{3}\right) \approx 1000 \text{ mm}$$

La relation (24) s'écrit en fonction des énergies :

$$\Delta(E_z^{1/2}) = v^{1/2} \frac{\delta}{L}$$

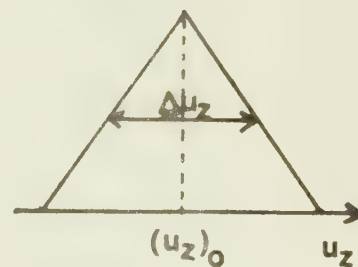
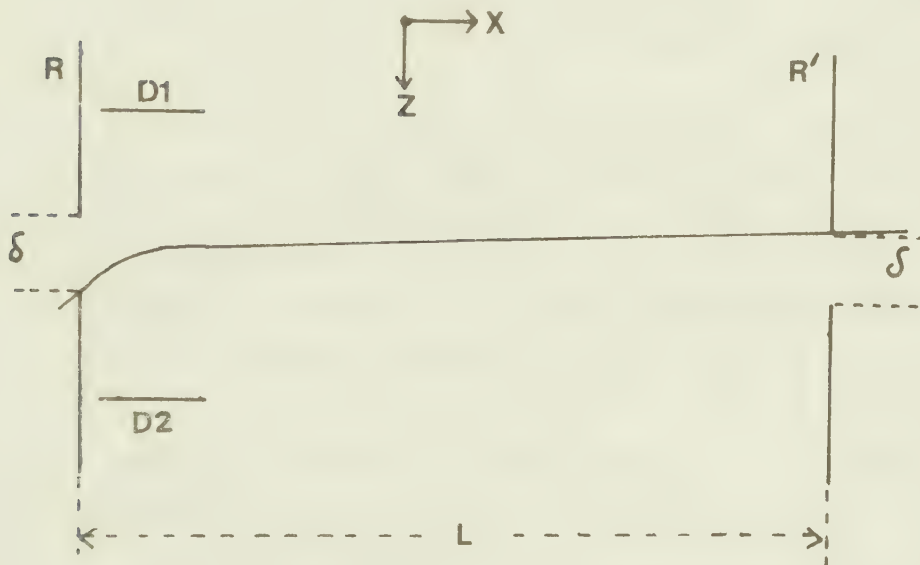
comme

$$\Delta E_z = 2E_z^{1/2} \Delta(E_z^{1/2})$$

on a :

$$(25) \quad \Delta E_z = 2E_z^{1/2} v^{1/2} \frac{\delta}{L}$$

La relation (25) permet donc de calculer ΔE_z pour chaque valeur de E_z . Pour $\delta = 0,5 \text{ mm}$ et $E_z = 2 \text{ eV}$, ΔE_z vaut $0,08 \text{ eV}$.



Trajet d'un ion ayant la vitesse
 $(u_z)_0 + \Delta u_z$

bande passante
suivant u_z

Figure II.10

III - DETERMINATION DES POTENTIELS D'APPARITION

Nous allons maintenant examiner comment peut être mesurée la deuxième grandeur qui nous intéresse : le potentiel d'apparition. D'une manière générale pour déterminer les potentiels d'apparition d'un ion donné* on trace la courbe d'efficacité d'ionisation de cet ion c'est-à-dire la courbe donnant la variation du courant d'ions en fonction de l'énergie des électrons incidents. Si on admet que le courant d'ions formés par un processus donné croît linéairement en fonction de l'excès d'énergie des électrons au-dessus du seuil ou PA du processus (ce qui correspond à la loi de seuil généralement admise comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I) alors la courbe d'efficacité d'ionisation sera constituée de segments de droite, chaque rupture de pente correspondant à l'apparition d'un nouveau processus de formation de l'ion et les PA seront les points successifs de rupture de pente.

Notons que ceci n'est vrai que si l'énergie cinétique initiale totale de l'ion est déterminée ; nous avons montré^(A5) que si seule la fraction de l'énergie correspondant à une des composantes de vitesse est déterminée, les deux autres composantes ayant des valeurs quelconques, la loi de seuil était une fonction quadratique de l'excès d'énergie des électrons.

Pratiquement deux facteurs peuvent modifier l'allure de cette courbe, d'une part la distribution d'énergie des électrons autour de la valeur nominale de cette énergie et d'autre part une mauvaise définition de la valeur de l'énergie cinétique de l'ion.

* par ion donné nous entendons un ion de masse et d'énergie cinétique initiale déterminées.

Il est bien connu que les électrons émis par un filament ont une distribution d'énergie maxwellienne qui dépend de la température du filament. La partie haute énergie de cette distribution conduit à l'apparition d'ions avant que l'énergie nominale des électrons ait atteint la valeur du PA ; ceci se traduit sur les courbes d'efficacité d'ionisation par une queue dans la région du seuil^(F1). De nombreuses méthodes ont été développées pour s'affranchir de cet inconvénient soit par un traitement mathématique, soit physiquement en simulant un

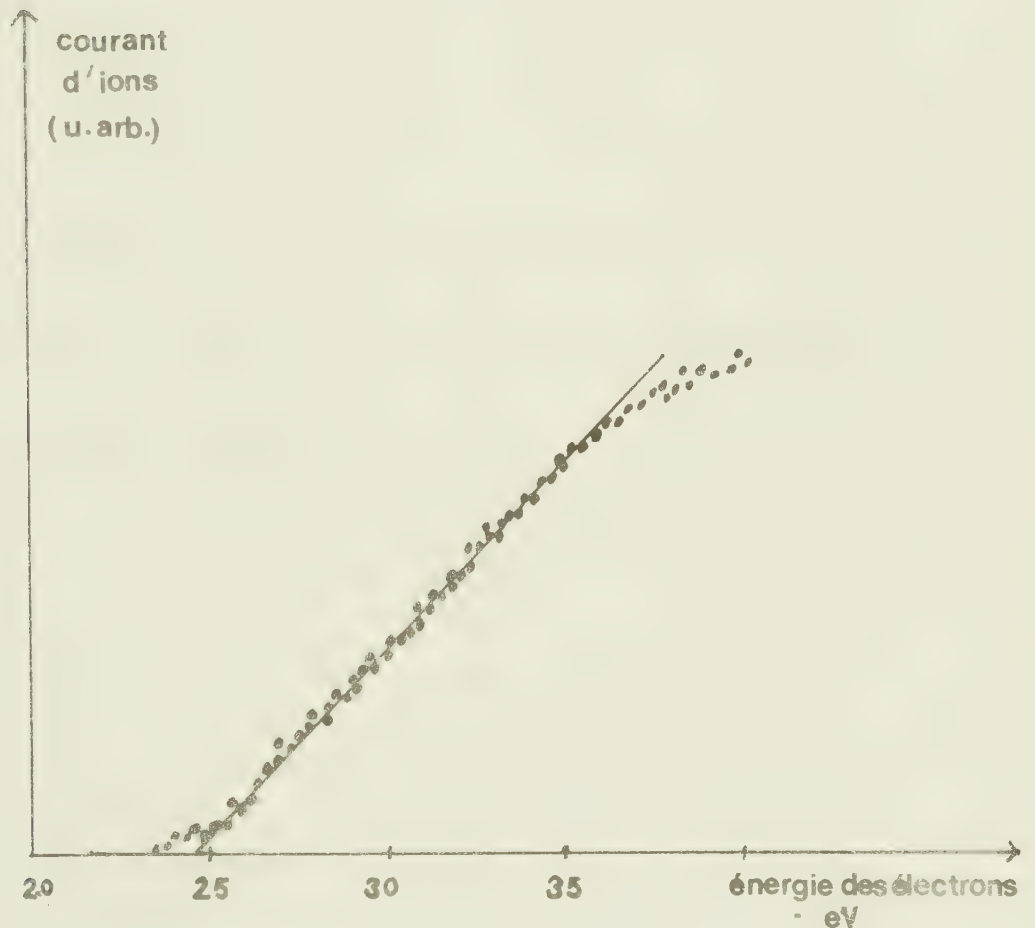


Figure II.11

Courbe d'efficacité d'ionisation de l'hélium

faisceau d'électrons monoénergétiques (méthode RPD) ou en obtenant un faisceau d'électrons monoénergétiques grâce, par exemple, à un sélecteur électrostatique. Dans la mesure où la cathode qui émet les électrons fonctionne à une température plus basse ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) qu'un filament (2000 à 2500°C) la distribution d'énergie des électrons est relativement étroite et nous n'avons pas introduit de correction pour tenir compte de ce facteur. Sur la courbe d'efficacité d'ionisation obtenue pour l'hélium (Fig. II.11) on peut voir que cette queue est effectivement peu importante. Par ailleurs l'erreur que peut introduire une telle queue sur la valeur des potentiels d'apparition mesurés est minimisée dans la mesure où l'échelle d'énergie des électrons est calibrée à l'aide de cette courbe^{*}.

De manière similaire si la bande passante de l'énergie cinétique E de l'ion est large, le courant d'ions d'énergie nominale E comprendra une fraction d'ions dont l'énergie cinétique est plus faible et qui apparaîtront de ce fait avant le seuil ; il en résultera une queue sur les courbes d'efficacité d'ionisation. Dans nos expériences la largeur de la bande passante sur E sera fonction de celle sur E_z qui, nous l'avons vu au paragraphe précédent, est étroite (inférieure à

^{*} Le courant d'électrons pénétrant dans la chambre d'ionisation décroît avec l'énergie des électrons; il est donc nécessaire de normaliser le courant d'ions à un courant d'électrons constant ; les courbes d'efficacité d'ionisation des gaz rares nous ont permis de vérifier que le courant d'électrons mesuré sur les trappes est un bon coefficient de normalisation, c'est-à-dire qu'il est soit égal soit proportionnel au courant ionisant.

0,1 eV pour $E_z = 2$ eV). Ce facteur ne doit donc pas introduire d'erreur notable.

Il est clair d'après ce que nous venons de dire qu'il est difficile d'estimer à priori l'erreur faite dans la mesure des PA. La valeur que nous avons adoptée pour chaque PA était la valeur moyenne (identique à la valeur médiane) des valeurs déterminées au cours de cinq expériences ; l'écart moyen est alors d'environ 0,5 eV pour le premier PA ; il est en général supérieur pour les PA suivants mais n'excède pas un électronvolt. Notre but n'étant pas de faire des mesures quantitatives très précises mais d'étudier l'évolution des PA d'un groupe d'ions en fonction de E et d'obtenir une LD qui permette par comparaison avec celles que nous avons calculées à l'aide des données de la littérature d'identifier l'état des fragments formés, cette précision sur la mesure des PA est satisfaisante.

IV - CONDUITE D'UNE EXPERIENCE ET TRAITEMENT DES DONNEES

IV.1. Conduite de l'expérience

Le but de cette expérience est de mesurer, pour une série de valeurs de l'énergie des électrons, les distributions $p(u_z)$ de l'ion étudié.

Chaque distribution est mesurée point par point ; le nombre d'ions est compté pendant 10 secondes pour chaque point et une distribution comporte de 60 à 80 points ; au bout de 10 secondes le nombre compté est perforé sur une bande, le compteur est vidé et la tension U augmente d'un incrément ΔU grâce à l'avance d'un moteur pas à pas qui agit, comme nous l'avons dit, sur les potentiomètres délivrant U ; l'ensemble de ces opérations est commandé automatiquement par l'intermédiaire d'une base de temps.

Les distributions sont mesurées pour des valeurs de l'énergie des électrons variant de 0,2 en 0,2 eV dans un domaine qui allait de 18 à 40 eV pour H^+ de l'eau et de 23 à 45 eV pour H^+ du méthane. Pour chaque énergie des électrons le courant reçu par les trappes est mesuré, ce qui permet de vérifier l'équilibrage du chauffage de la cathode et ultérieurement de normaliser les distributions à un courant trappe constant.

Au cours d'une expérience, qui dure plusieurs jours, la pression dans le réservoir de gaz et donc dans la chambre d'ionisation décroît lentement. Nous ne disposons pas d'un appareil de mesure absolue de la pression; nous avons donc mesuré à intervalles de temps réguliers le nombre d'ions sans énergie cinétique à une énergie d'électrons fixée et pour un même courant ionisant. Ceci permet de calculer le facteur de normalisation en pression applicable à chaque distribution; les intervalles de temps sont choisis suffisamment courts pour que la décroissance de pression puisse dans l'intervalle être assimilée à une décroissance linéaire.

Nous avons dit plus haut que l'échelle d'énergie des électrons était calibrée à l'aide de la courbe d'efficacité de l'hélium. Celle-ci a été mesurée au début et à la fin de chaque journée d'expérience afin de s'assurer que la calibration de l'échelle d'énergie ne varierait pas, ce qui pouvait être le cas si les potentiels de contact ou de surface variaient. D'une manière générale les courbes mesurées tout au long d'une expérience étaient identiques.

Il faut souligner que ce mode opératoire exige une grande stabilité de fonctionnement de l'ensemble de l'appareil et en particulier de l'analyseur en masse c'est-à-dire des alimentations fournissant la tension d'accélération des ions et le courant de l'électro-aimant. Nous avons bien entendu fréquemment vérifié au

cours des enregistrements que nous étions au maximum du pic en masse.

Comme tout spectromètre de masse, notre appareil contient une quantité importante d'eau adsorbée sur les parois et qui désorbe continûment. Lors de l'étude du proton formé dans le méthane nous avons dû de ce fait enregistrer successivement pour chaque énergie des électrons la distribution d'énergie cinétique des protons avec ou sans introduction de méthane dans la chambre d'ionisation afin de pouvoir ensuite obtenir par soustraction la distribution d'énergie cinétique du proton provenant du méthane.

IV.2. Traitement des données

Nous disposons maintenant des distributions $p(u_z)$ de l'ion étudié ; nous allons examiner comment nous en déduisons d'une part les distributions d'énergie cinétique et d'autre part les courbes d'efficacité d'ionisation et les PA.

Le programme de calcul que nous avons écrit permet d'effectuer automatiquement les opérations suivantes sur les distributions mesurées $p(u_z)$.

1. Le lissage des distributions afin de diminuer la dispersion statistique des points. La distribution est assimilée autour du point considéré à une courbe du troisième degré, le point est remplacé par la moyenne entre sa valeur et la valeur calculée par interpolation sur la courbe avec les valeurs des points voisins. Cette opération est répétée plusieurs fois. Nous avons vérifié que l'opération de lissage conserve les caractères de la distribution initiale (cf Fig. II.12).

2. La normalisation des distributions à une valeur constante du courant trappe et de la pression.

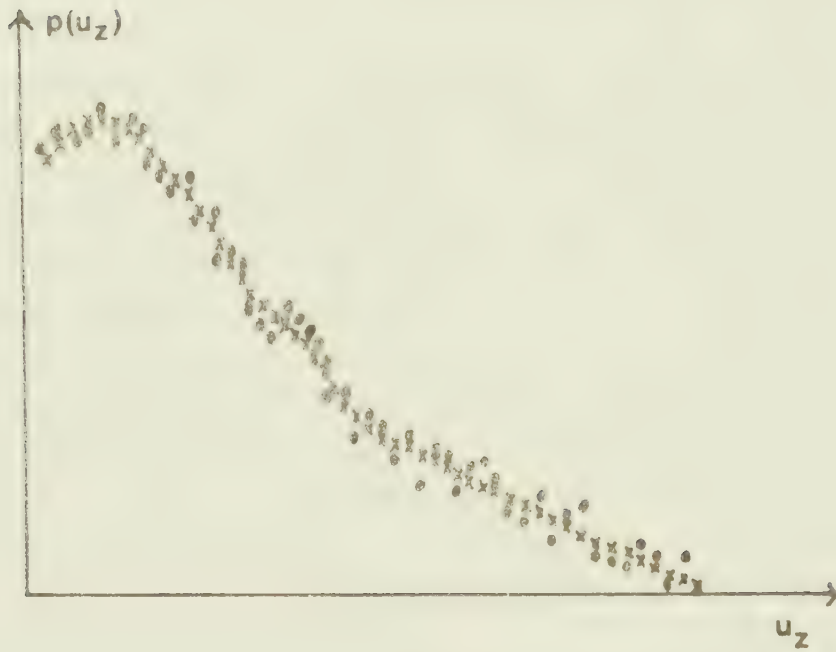


Figure II.12

Comparaison de la courbe $p(u_z)$ lissée : x à la courbe mesurée : o.

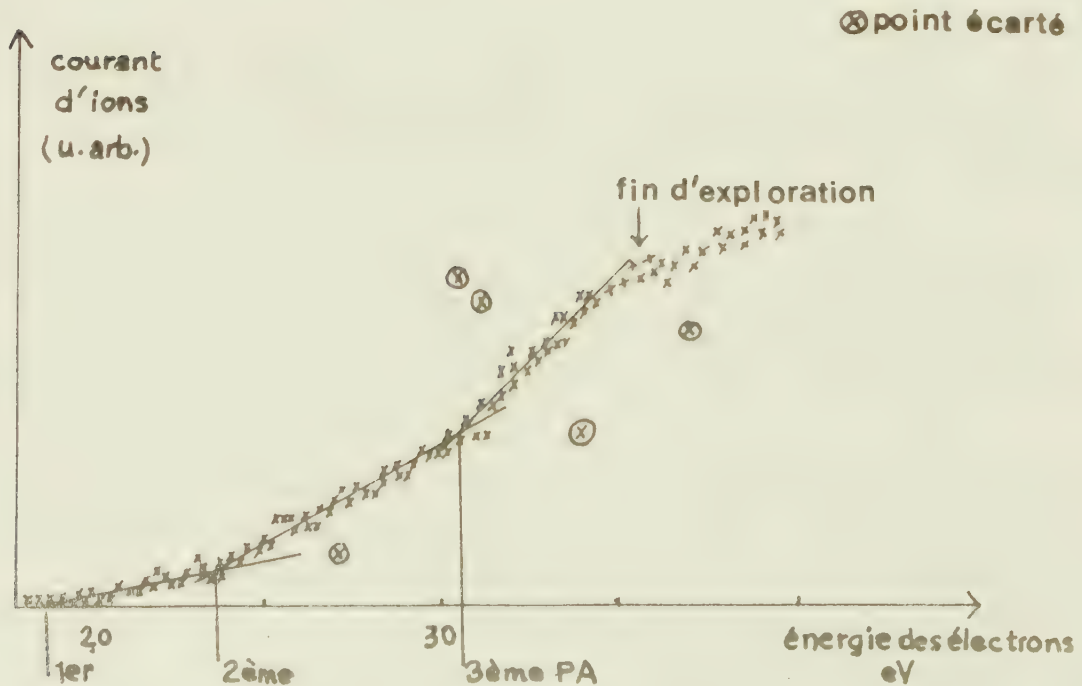


Figure II.13

Illustration du traitement automatique d'une courbe d'efficacité d'ionisation

3. La recherche du maximum de chaque distribution, maximum qui correspond à la vitesse nulle et qui est pris par la suite comme origine. Cette recherche se fait en déterminant le point pour lequel la dérivée de la distribution change de signe.

4. Le calcul des distributions $\pi(E)$ correspondantes par la relation (20). Ce calcul est fait par interpolation en des points correspondants à des valeurs de l'énergie cinétique totale (liée à l'énergie cinétique du fragment par la relation (1)) variant de 0,1 à 7 eV par pas de 0,1 eV. On obtient ainsi les distributions d'énergie en fonction de l'énergie cinétique totale emportée par les deux fragments.

5. Le tracé des courbes d'efficacité d'ionisation pour chaque valeur de l'énergie cinétique totale à l'aide d'un sous-programme de la bibliothèque de l'ordinateur.

6. La détermination des PA en décomposant la courbe d'efficacité d'ionisation en segments de droite, les PA sont alors déterminés en calculant l'abscisse des points d'intersection de ces segments.

La courbe d'efficacité d'ionisation est explorée une première fois dans le sens des énergies électroniques croissantes afin d'éliminer les points aberrants qui sont définis comme étant ceux dont l'écart à la droite des moindres carrés calculée sur les n points précédents est supérieur à une valeur A ; les points aberrants sont remplacés, pour le traitement ultérieur, par leur valeur sur la droite test. La courbe est explorée une seconde fois dans le même sens pour définir les segments de droite et calculer par la méthode des moindres carrés leur pente et la valeur de l'ordonnée à l'origine ; une rupture de pente commence en un point si la moyenne des

écarts des m points suivants par rapport au segment de droite précédent (pour la première rupture de pente le segment de droite référence est la droite des abscisses) est supérieure à B ; le segment de droite correspondant est retenu si l'écart moyen des P points expérimentaux par rapport à leur valeur calculée sur le segment (déterminé par la méthode des moindres carrés sur ces P points) est inférieur à C et si le nombre de points P est au moins égal à 10 ce qui correspond à un intervalle d'énergie des électrons de 2 eV au moins.

Les coefficients A , B , C , m et n ont été ajustés empiriquement par une étude systématique de l'interprétation de quelques courbes d'efficacité d'ionisation. Les valeurs utilisées sont : $A = 14$, $B = 2,5$, $C = 2$ exprimées en pourcentages de la hauteur de la courbe au maximum d'énergie des électrons et $m = 9$, $n = 8$. Le traitement d'une courbe est illustré sur la figure II.13.

Un tel traitement des courbes permet une détermination objective des bris dans les courbes d'efficacité d'ionisation, mais celles-ci peuvent présenter parfois des anomalies qui n'ont pu être prises en compte dans le traitement automatique. Nous avons donc vérifié systématiquement l'interprétation de chaque courbe.

Le programme a été écrit en Fortran IV et utilisé sur l'Univac 1108 de l'Institut de Physique des Solides à Orsay. Il est donné dans l'annexe III.

Nous allons maintenant examiner les résultats obtenus par les méthodes décrites au cours de ce chapitre et les interpréter suivant les principes exposés dans le premier chapitre.

Chapitre III

H⁺ de H₂O et D⁺ de D₂O

Le proton est un ion fragment important dans le spectre de masse de l'eau comme l'ont montré Schutten et al^(S7) ; son potentiel d'apparition a été mesuré sans analyse en énergie cinétique par impact de photons (M11) et par impact d'électrons^(S12-M1-P3) ; les valeurs obtenues vont de 18,9 à 19,7 eV ; un second potentiel d'apparition est mesuré à 22,9 eV^(P3). La mesure des potentiels d'apparition en fonction de l'énergie cinétique initiale a été faite précédemment par Ehrhart et Kresling^(E2-K8) pour H⁺ et dans notre laboratoire^(A5-03) pour D⁺ ; les résultats obtenus différaient surtout en ce qui concerne l'interprétation de l'évolution des PA en fonction de E. Nous avons pu préciser les résultats que nous avons obtenus alors grâce à une sensibilité de détection supérieure et à la possibilité d'explorer un plus grand domaine d'énergie cinétique. Au cours de ce chapitre nous présenterons d'abord les résultats et les comparerons aux résultats antérieurs puis nous établirons le diagramme de corrélation et enfin à l'aide de ce diagramme nous pourrions discuter des processus de formation des protons par impact d'électrons sur les molécules d'eau.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Aux plus basses énergies des électrons les ions H⁺ ou D⁺ sont formés avec peu ou pas d'énergie cinétique, en bon accord avec les résultats obtenus par impact photonique ($\lambda = 544 \text{ \AA}$) par Cairns et al^(C2). Pour de plus grandes énergies des électrons les distributions d'énergie cinétique présentent toujours un pic important à énergie nulle mais une queue apparaît qui s'étend sur plusieurs électronvolts.



Figure III.1

Distributions
d'énergie cinétique
des ions H^+
de H_2O à différentes
énergies
des électrons :

Δ : 20 eV

$\bullet$: 30 eV

$\circ$: 36 eV

Des exemples de distributions d'énergie cinétique*
de H^+ obtenues à différentes énergies des électrons sont
donnés sur la figure III.1 ; les distributions obtenues

* Nous parlerons maintenant toujours de l'énergie cinétique E_t emportée par le proton et son fragment neutre complémentaire et calculée par la relation (1) ; ceci suppose que la molécule H_2O se dissocie en deux fragments $H^+ + OH$; si trois fragments sont formés ($H^+ + H + O$) l'énergie de translation relative de H et O est prise en compte en tant qu'énergie interne de OH.

pour D^+ sont semblables. Aucun groupe d'ions distinct ne peut être discerné sans ambiguïté dans la queue des distributions, ce qui est probablement dû à la superposition de plusieurs groupes d'ions.

Quelques courbes d'efficacité d'ionisation obtenues pour des ions H^+ d'énergie cinétique différente sont représentées sur la figure III.2 avec les segments de droite déterminés automatiquement. Les PA sont portés en fonction de l'énergie cinétique sur les graphes des figures III.3 et 4 pour H^+ et D^+ . Nous avons fait l'hypothèse que l'évolution des PA en fonction de E_t était continue pour un groupe d'ions donné, ce qui nous a conduit à distinguer 6 groupes d'ions qui sont indiqués sur les graphes des figures III.3 et 4.

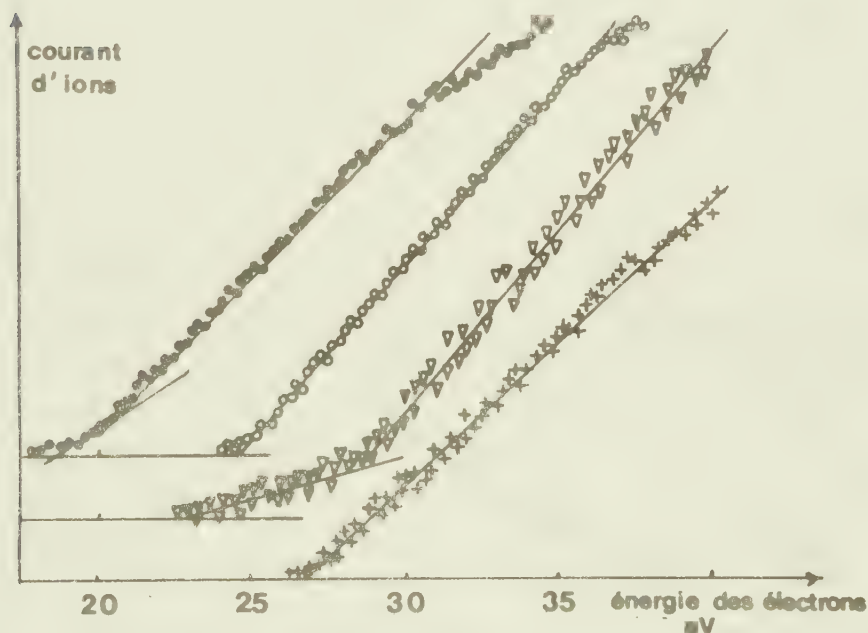


Figure III.2

Courbes d'efficacité d'ionisation des ions H^+ de H_2O formés avec des énergies cinétiques différentes.

● : 0,1 eV - ▽ : 2 eV - + : 6 eV et courbe d'efficacité d'ionisation de l'hélium : o

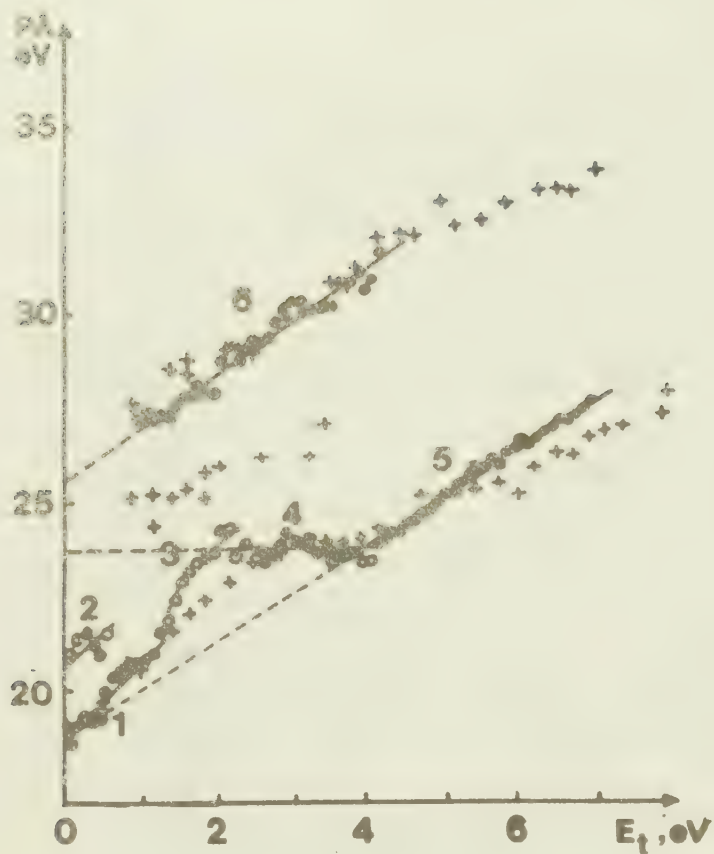


Figure III.3

Potentfels d'appari-
tion de H^+ de H_2O en
fonction de l'énergie
cinétique initiale.

O : nos résultats

+ : résultats de
Ehrhardt et
Kressling (E2-K8)

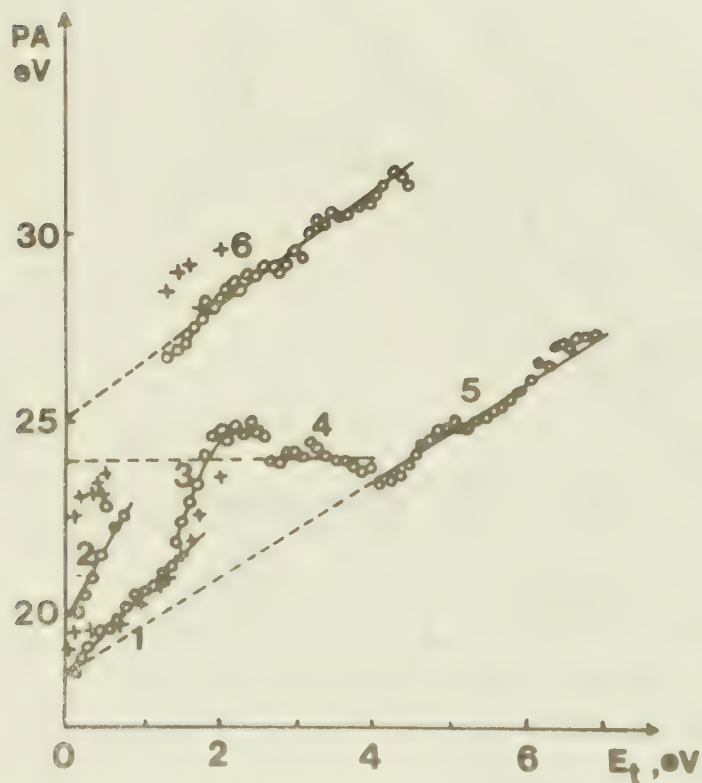


Figure III.4

Potentfels d'appari-
tion de D^+ de D_2O en
fonction de l'énergie
cinétique initiale.

O : nos résultats

+ : résultats anté-
rieurs (A5)

Les tableaux III.1 et 2 donnent pour chacun de ces groupes d'ions H^+ et D^+ les domaines de potentiels d'apparition et d'énergie cinétique, la loi de variation des PA en fonction de E_t , les limites de dissociation obtenues par extrapolation à énergie cinétique nulle ainsi que les états possibles des fragments et les limites de dissociation calculées à l'aide des données de la littérature (cf tableau III.3). Enfin les résultats de Ehrhardt et Kresling^(E2-K8) pour H^+ et ceux obtenus antérieurement dans notre laboratoire^(A5-03) pour D^+ sont donnés à titre de comparaison.

Sur la figure III.3, où nous avons reporté les résultats obtenus par Ehrhardt et Kresling^(E2-K8), nous voyons que l'accord entre leurs résultats et les nôtres est bon à l'exception des résultats obtenus dans la région d'énergie cinétique de 1 à 2,5 eV où ces auteurs observent deux séries de PA alors que nous n'en observons qu'une : le groupe 3. Une explication possible est que la section efficace du processus apparaissant à des énergies supérieures est très petite et que nous ne le distinguons pas. Par ailleurs notre groupe 2 n'est pas observé par ces auteurs. En comparant nos résultats antérieurs^(A5) à ceux obtenus ici pour D^+ , dans la région des basses énergies cinétiques alors explorée, nous constatons un bon accord en ce qui concerne le groupe 1 mais notre groupe 2 n'a pas de contrepartie alors qu'un groupe d'ions de faible énergie était observé avec une LD égale à 22,5 eV que nous n'observons pas.

A l'exception des résultats obtenus pour le groupe 2, les résultats pour les ions H^+ et D^+ sont semblables. Ceci n'est pas étonnant puisque les hypersurfaces de potentiel des ions H_2O^+ et D_2O^+ sont identiques, la seule différence étant dans la position des niveaux vibrationnels. Des différences légères ne pourront être observées éventuellement que dans le cas de processus indirects de formation des ions (autoionisation ou pré-dissociation).

Tableau III.1

Les groupes d'ions H^+ de H_2O

N° du groupe	Ce travail			Etats possibles des fragments	LD (a) (eV)	Résultats de Ehrhardt et Kresling LD (eV) pente (c)	
	Domaines de E_t (eV)		PA=f(E_t)				
1	0-1,2	18,7-21,0	Linéaire pente 2	18,7±0,5	18,7		
2	0-0,6	20,7-21,7	Linéaire pente 1,6	20,8±0,5	18,7+E*		
3	1,3-2,2	21,7-24,0	Courbe	—	"	20,1±0,4	1,0
4	2,3-4,0	23,7	Constante	23,7±0,5	"		
5	4,0-7,0	23,4-27,5	Linéaire pente 1,3	18,7±0,5	18,7		
6	4,0-7,0	27,0-31,5	Linéaire pente 1,5	25,5±0,5	22,7+E*	23,8±0,3	1,0
					23,1		
					25,1	26,8±0,3	1,1

(a) avec les valeurs données dans le tableau III.3

(b) Nous notons v, J pour indiquer que OH est excité vibrationnellement et/ou rotationnellement E^* est l'énergie d'excitation correspondante.

(c) Les auteurs ont tracé à travers leurs points expérimentaux des droites dont la pente est donnée ici.

Tableau III.2

Les groupes d'ions D^+ de D_2O

N° du groupe	Ce travail			Etats possibles des fragments	LD (a) calculées (eV)	Résultats antérieurs		
	Domaines de E_t (eV)	PA (eV)	PA=f(E_t) pente	LD (eV)		(c) LD (eV)	(d) pente	(d) LD (eV)
1	0-1,4	18,7-21,2	Linéaire pente 2	18,7±0,5	18,8	18,8±0,3	2,1	18,8
2	0-0,8	20-22,8	Linéaire pente 4	19,9±0,5	18,8+E*	Région de E_t non explorée	non observés	2,0
3	1,4-2,5	21,8-24,9	Courbe	—	"			non observés
4	2,6-4,0	24,0	Constante	24,0±0,5	"			
5	4,1-7,0	23,4-27,2	Linéaire pente 1,3	18,8±0,5	18,8	22,5±0,3	2,3	22,6
6	1,3-4,3	26,7-31,5	Linéaire pente 1,5	25,1±0,5	22,8+E* 23,3			
				$D^+ + O(^1D) + D(^2S)$	25,3	25,7±0,5	2,3	mal défini

(a) et (b) cf les remarques (a) et (b) du tableau III.1

(c) le domaine d'énergie cinétique exploré va de 0 à 2 eV (A5).

(d) le domaine exploré va jusqu'à 10 eV mais la sensibilité de détection est faible : les groupes 2, 3, 4, 6 ne sont pas observés(03).

Tableau III.3

Valeurs des différentes grandeurs
nécessaires pour le calcul des LD

$$\begin{array}{ll}
 D(\text{H-OH}) = 5,08 \text{ eV} & D(\text{D-OD}) = 5,24 \text{ eV} \\
 D(\text{O-H}) = 4,4 \text{ eV} & D(\text{O-D}) = 4,5 \text{ eV} \\
 \text{PI}(\text{H}) = 13,6 \text{ eV} & \text{PI}(\text{OH}) = 13,1 \text{ eV}^{(a)}
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} D(\text{H-OH}) \\ D(\text{O-H}) \\ \text{PI}(\text{H}) \end{array}} \right\} \text{(V3)}$$

Etats de OH	Energies d'excitation (eV) (b)
$\tilde{X}^2\Pi$	0
$\tilde{A}^2\Sigma^+$	4,0
$\tilde{B}^2\Sigma^+$	8,5
Etats de O	Energies d'excitation (eV)
3P	0
1D	1,96 (M16)

Etats de OH ⁺	Energies d'excitation (eV)
$\tilde{X}^3\Sigma^-$	0
$\tilde{a}^1\Delta$	2,2 (c)
$\tilde{A}^3\Pi$	3,6 (c)
$\tilde{b}^1\Sigma^+$	3,7 (d)

(a) références F7-S4

(b) références H10-C3

(c) références H10-S4

(d) la différence d'énergie entre $\tilde{A}^3\Pi$ et $\tilde{b}^1\Sigma^+$ est donnée par Merer et al^(M10).

II - DIAGRAMME DE CORRELATION

Nous allons maintenant examiner comment nous avons dressé une liste des états de H_2O^+ d'une part et des états des fragments d'autre part afin d'établir un diagramme de corrélation suivant les principes exposés dans le chapitre I.

II.1. Etats excités de H_2O^+

La configuration électronique de l'eau dans son état fondamental écrite avec les notations correspondant au groupe de symétrie auquel appartient l'eau, C_{2v} , est^(H11):

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$$

Les premiers potentiels d'ionisation de l'eau, c'est-à-dire les énergies nécessaires pour arracher soit un électron $1b_1$ en formant H_2O^+ dans son état fondamental (X^2B_1), soit un électron $3a_1$ en formant H_2O dans l'état A^2A_1 , soit un électron $1b_2$ en formant H_2O^+ dans l'état B^2B_2 peuvent être déduits des calculs théoriques de nombreux auteurs^(A7-E4-G1-K7-M6,12-N1-S13); ils ont été mesurés expérimentalement par photoionisation^(B8-D2-M11-N3-S1-W1,5) (ce qui fournit seulement la valeur du premier potentiel d'ionisation), par spectroscopie photoélectronique^(B5-S14-T6) et par impact d'électrons^(F7,13-M15,17-P3-S10,12). Le potentiel d'ionisation correspondant à l'arrachement d'un électron $2a_1$, l'état de H_2O^+ étant $C^2A_1^*$, peut être déduit comme les précédents des calculs et a été mesuré expérimentalement par la méthode ESCA^(S9). Un certain nombre de ces résultats est rassemblé dans le tableau III.4. Sur ce tableau on peut constater que l'intervalle d'énergie entre l'état B^2B_1 et l'état C^2A_1 est grand; il est vraisemblable que dans cet intervalle existent des états excités de H_2O^+ formés par arrachement d'un électron et promotion d'un second électron vers une orbitale excitée. Certains de ces états ont été calculés par Leclerc^(L1) mais nous voulons en

* Nous noterons cet état C^2A_1 dans la suite du texte afin de le distinguer des états 2A_1 provenant d'autres configurations électroniques de H_2O^+ .

établir, dans la mesure du possible, une liste complète.

Si les états excités de H_2O^+ sont peu connus ceux de H_2O ont été largement étudiés (B4-C12-F4,5-H16,19-J3-L4-P4-S12-W3); les énergies d'excitation mesurées ou calculées pour les premiers de ces états sont données dans le tableau III.5. La dernière colonne de ce tableau donne une estimation de l'énergie nécessaire aux mêmes excitations dans l'ion moléculaire. Cette estimation est faite en partant de l'hypothèse que les énergies d'excitation dans l'ion et dans la molécule neutre sont dans le rapport des potentiels d'ionisation de l'ion et de la molécule neutre. Moddeman et al^(M13) ont mesuré par spectroscopie d'électrons Auger un potentiel d'ionisation double égal à 39,2 eV. Nos mesures par double transfert de charge fournissent une valeur de $41,8 \pm 0,5$ eV (cf la discussion de ces résultats dans le chapitre IX). La valeur déduite de ces résultats pour le rapport cherché est 2,3.

Nous sommes maintenant en mesure d'établir la liste des configurations électroniques excitées de H_2O^+ et d'évaluer leur énergie moyenne, mais certaines configurations conduisent à un multiplet d'états. La connaissance de l'énergie moyenne de ce multiplet ne nous permet pas de construire une liste ordonnée des états. Pour atteindre ce but nous considérons de surcroît que chaque configuration peut être obtenue en ajoutant un électron dans une orbitale moléculaire vacante donnée à un "coeur" (H_2O^{++}) qui peut être dans différents états. Le "coeur" est isoélectronique de CH_2 et nous ferons l'hypothèse que les distances entre états sont identiques dans les deux espèces; cette hypothèse s'appuie sur l'observation d'une similitude des distances entre états de deux espèces isoélectroniques même si leur charge diffère de deux unités comme pour N_2 et O_2^{++} et pour CN et NO^{++} .

Tableau III.4

Potentieux d'ionisation de H₂O en eV

Electron éjecté de	Etat Ionique	Calculés			Expérimentaux		
		Neumann et al (N1)	Soc Aug et al (S13)	Arrighini et al (A7)	Impact électronique	Impact photonique	
1b ₁	$\sim^2X_{B1}$	13,3	14,2	14,0	Price et al (P5) Frost et al (F13) Pham et al (P3)	Sjögren et al (S10)	Siegbahn et al (S9)
	$\sim^2A_1$	16,0	16,2	16,0	12,6 12,6 12,6 14,5 14,35 15,5	12,6 14,2	12,6 14,7
3a ₁	états préionisés	—			16,2 16,3 16,25	16,2	—
	$\sim^2B_2$	19,6	19,8	19,8	18,0 — —	18,02 17,22	18,4
2a ₁	$\sim^2C_{A1}$	36,2	36,4	37,1	— — —	—	32,2

Premiers états excités de H₂O

Promotion d'un électron de à	état excité	Energies d'excitation (eV)					Défaut quantiques δ	Energies d'excitation estimées dans H ₂ O ⁺ (eV)
		Expérimentales		Théoriques				
		Price (P4)	Watanabe et al (W4)	Hunt et al (H19)	Claydon et al (C12)	Horsley et al (H16)		
1b ₁ → (3s) 4a ₁	¹ B ₁	7.50	7.49	8.53	7.43	7.90	1.11	17
	³ B ₁	—	—	7.88	6.20	7.30		
1b ₁ → (3p) 2b ₂	¹ A ₂	—	—	10.35	8.03	—	inconnu	18
	³ A ₂	—	—	9.98	7.49	—		
1b ₁ → (3p) 2b ₁	¹ A ₁	10.16	—	11.42	—	—	0.64	23.5
	³ A ₁	—	—	11.01	—	—		
1b ₁ → (3p) 5a ₁	¹ B ₁	10.0	—	11.32	—	—	0.72	23
	³ B ₁	—	—	11.24	—	—		
3a ₁ → (3s) 4a ₁	¹ A ₁	—	9.75	10.75	10.85	9.87		22.5
	³ A ₁	—	—	9.82	8.67	8.99		
3a ₁ → (3p) 2b ₂	¹ B ₂	—	—	11.06	—	—		23.5
	³ B ₂	—	—	9.43	—	—		

(cf chapitre VIII). Les énergies des premiers états de CH_2 sont données dans le tableau III.6.

Tableau III.6
Etats électroniques de CH_2

Configuration électronique	Etat	Energie	
		expérimentale (a) (eV)	calculée (b) (eV)
$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2$	$1A_1$	0	0
$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^1$	$3B_1$	-1	-0.9
	$1B_1$	+1.4	+1.5
$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^0(1b_1)^2$	$1A_1$	+3.5	—
$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^1(3a_1)^2(1b_1)^1$	$3A_2$	—	+5.0
	$1A_2$	—	+5.7

(a) Herzberg^(H10) p.492

(b) O'Neil et al⁽⁰²⁾

Toutes les énergies sont calculées par rapport à l'énergie de l'état fondamental de H_2O . L'énergie d'un état excité de H_2O^+ sera la somme du premier potentiel d'ionisation de H_2O , de l'énergie du "cœur" (par rapport à l'état fondamental X^1A_1 de CH_2 équivalent du "cœur" de l'état fondamental de H_2O^+) et de l'énergie d'excitation (tableau III.5) correspondant à la promotion d'un électron de l'orbitale moléculaire $1b_1$ à l'orbitale moléculaire excitée. Ainsi à titre d'exemple les états de la configuration $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)(1b_1)(4a_1)$ ont

des énergies de :

$$12,6 - 1 + 17 = 28,6 \text{ eV pour } {}^4B_1 \text{ et } {}^2B_1$$

$$12,6 + 1,4 + 17 = 31 \text{ eV pour le deuxième } {}^2B_1$$

Les premiers états excités de H_2O^+ , leur configuration électronique et leur énergie estimée de cette manière sont donnés dans le tableau III.7 avec les énergies calculées par Leclerc^(L1). L'accord entre les valeurs estimées des énergies et les énergies calculées par Leclerc est raisonnable ; les valeurs que nous obtenons sont en effet grossières non seulement à cause des approximations faites dans l'évaluation des énergies d'excitation mais surtout à cause de l'hypothèse initiale implicite que chaque orbitale moléculaire est indépendante et non perturbée au cours de l'ionisation ou de l'excitation.

Nous nous limiterons à l'établissement des corrélations pour les états de H_2O^+ compris dans l'intervalle d'énergie entre l'état B^2B_2 et l'état C^2A_1 . D'après nos estimations (cf tableau III.7) les états situés dans cet intervalle sont ceux étudiés par Leclerc^(L1) ; nous utiliserons dans ce qui suit les valeurs calculées par Leclerc pour l'énergie de ces états.

II.2. Etats des fragments

Nous avons établi la liste des premiers états des fragments $H + OH^+$ et $H^+ + OH$. Les états du radical OH ont été étudiés théoriquement^(C1-J2) et expérimentalement^(C3-H9,10). Le potentiel d'ionisation de OH a été déterminé par impact électronique^(F7-S4). Les états de l'ion OH^+ ont été étudiés expérimentalement^(H10-M10-S4) et théoriquement^(L5). Les valeurs que nous avons adoptées pour le calcul des limites de dissociation sont données dans le tableau III.3. La liste des premiers

Tableau III.7

Premiers états excités de H_2O^+

Configuration électronique	Etat	Energie eV		
		expérimentale (T6)	estimée	calculée (L1)
$[(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2](1b_1)^1$	$\tilde{X}^2B_1$	12.6	—	11.07
" $(4a_1)^1$	2A_1		29.6	27.6
" $(2b_2)^1$	2B_2		30.6	30.3
" $(5a_1)^1$	2A_1		35.6	
$[(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^1](1b_1)^1$	$\tilde{A}^2A_1$	14.7	—	13.1
" $(4a_1)^1$	2B_1		] 28.6	25.5
	4B_1			24.6
	2B_1			27.6
" $(2b_2)^1$	2A_2		] 29.6	29.2
	4A_2			28.2
	2A_2			31.2
" $(5a_1)^1$	2B_1		] 34.6	
	4B_1			
	2B_1			
$[(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^1(3a_1)^2(1b_1)^1(1b_1)^1]$	$\tilde{B}^2B_2$	18.02	—	17.7
" $(4a_1)^1$	2A_2		] 34.6	
	4A_2			
	2A_2			35.3
$(1a_1)^2(2a_1)^1(1b_2)^3(3a_1)^2(1b_1)^2$	$\tilde{C}^2A_1$	32.2 (S9)	—	34.9

états des fragments et des limites de dissociation correspondantes est donnée dans le tableau III.8 ; nous y avons ajouté les premières limites de dissociation correspondant à la formation de trois fragments.

Tableau III.8

Premiers états des fragments

Fragments	LD (eV) (a)
$\text{H } ({}^2\text{S}_g) + \text{OH}^+ (\tilde{\text{X}}^3\Sigma^-)$	18,1
$\text{H}^+ + \text{OH } (\tilde{\text{X}}^2\Pi)$	18,7
$\text{H } ({}^2\text{S}_g) + \text{OH}^+ (\tilde{\text{a}}^1\Delta)$	20,3
$\text{H } ({}^2\text{S}_g) + \text{OH}^+ (\tilde{\text{A}}^3\Pi)$	21,7
$\text{H } ({}^2\text{S}_g) + \text{OH}^+ (\tilde{\text{b}}^1\Sigma^+)$	21,8
$\text{H}^+ + \text{OH } (\tilde{\text{A}}^2\Sigma^+)$	22,75
$\text{H}^+ ({}^1\text{S}_g) + \text{O } ({}^3\text{P}) + \text{H } ({}^2\text{S}_g)$	23,1
$\text{H } ({}^2\text{S}_g) + \text{O}^+ ({}^4\text{S}_o) + \text{H } ({}^2\text{S}_g)$	23,1
$\text{H}^+ + \text{O } ({}^1\text{D}) + \text{H } ({}^2\text{S}_g)$	25,09
$\text{H}^+ + \text{OH } (\tilde{\text{B}}^1\Sigma^+)$	27,2

(a) les limites de dissociation sont calculées avec les valeurs données tableau III.3 pour les différentes grandeurs.

II.3. Le diagramme de corrélation

H_2O^+ atteint par transition verticale à partir de l'état fondamental de l'eau est dans une configuration géométrique appartenant au groupe de symétrie C_{2v} ; quand, au cours de la dissociation, une des liaisons O-H s'allonge le groupe de symétrie devient C_s . OH et OH^+ appartiennent au groupe de symétrie $\text{C}_{\infty v}$ et pour reconstituer la molécule H_2O^+ on approchera H^+ ou H de telle sorte que la symétrie de l'ensemble devienne C_s . C'est dans le groupe de symétrie C_s que nous établirons les corrélations selon les principes exposés au chapitre I. Le diagramme des corrélations obtenues est représenté sur la figure III.5.

Si H_2O^+ se dissocie en trois fragments l'un de ceux-ci peut être H^+ (cf tableau III.8). Dans une telle dissociation la symétrie C_s est conservée, nous corrélerons alors les états de H_2O^+ avec les états des fragments en passant par un état intermédiaire $\text{H} + \text{OH}^+$ ou $\text{H}^+ + \text{OH}$, ce qui n'implique en aucune façon que la dissociation ne puisse se faire qu'en passant par cet état intermédiaire. Nous verrons des exemples de ce type de corrélation au cours de la discussion.

III- DISCUSSION DES PROCESSUS DE FORMATION DE H^+

A l'aide du diagramme de corrélation (Fig. III.5), nous pouvons maintenant examiner quels peuvent être les processus de formation des différents groupes d'ions H^+ (D^+) que nous avons observés (Tableaux III.1 et 2).

Groupe 1.

La variation des potentiels d'apparition en fonction de l'énergie cinétique est linéaire ; l'extrapolation à énergie cinétique nulle fournit une valeur de la limite de dissociation égale à la première limite de dissociation calculée : OH est formé dans son état électronique

fondamental sans énergie de vibration-rotation. D'après la valeur de la pente 50 % de l'excès d'énergie (au-dessus de la LD) est converti en énergie de vibration-rotation. Sur le diagramme de corrélation nous voyons que le seul état de l'ion moléculaire, dont l'intersection par la zone de Franck-Condon de l'état fondamental de l'eau est dans la région d'énergie correspondant aux valeurs des potentiels d'apparition, est l'état $\tilde{B}^2B_2$, qui n'est pas corrélé aux fragments $H^+ + OH$ ($\tilde{X}^2\Pi$). Fiquet-Fayard et Guyon^(F6) ont montré que la formation de $H + OH^+$ ($\tilde{X}^3\Sigma^-$) était due à la prédissociation de l'état $\tilde{B}^2B_2$ ($^2A''$) par l'état $^4A''^*$, ils ont également indiqué que $\tilde{B}^2B_2$ pouvait être prédissocié par l'état $^2A''$ pour donner $H^+ + OH$ ($\tilde{X}^2\Pi$). Le fait que l'état $\tilde{B}^2B_2$ est prédissocié au-dessus de 18,1 eV est confirmé par l'élargissement de la structure vibrationnelle de la bande correspondante dans le spectre de photoélectrons obtenu par Turner et al^(T6). Nos résultats confirment que $\tilde{B}^2B_2$ est également prédissocié par l'état conduisant à la formation de H^+ .

Les sections efficaces mesurées par Schutten et al^(S7) pour la formation de OH^+ et de H^+ par impact d'électrons de 20 eV sont de 0,03 et $0,007 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$; à cette énergie la prédissociation de l'état $\tilde{B}^2B_2$ est la seule voie de formation de OH^+ et de H^+ , ces sections

* D'après Fiquet-Fayard et Guyon^(F6) les états $^4A''$ et $^2A''$ seraient des états 4A_2 et 2A_2 dans le groupe C_{2v} car ils admettent pour la première orbitale moléculaire excitée la symétrie b_2 ; il semble maintenant établi que la symétrie de cette première orbitale excitée est a_1 (C12-H18-L1). Ceci ne change en rien l'interprétation car les orbitales a_1 et b_2 donnent toutes deux des orbitales de symétrie a' dans le groupe de symétrie C_s .

efficaces doivent donc refléter l'importance relative de la prédissociation par $^4A''$ due au couplage spin-orbite^(F6) et par $^2A''$ due au couplage avec la rotation^(F6). O^+ et H_2^+ sont aussi formés à cette énergie probablement par l'intermédiaire du même état $\tilde{X}^2B_2$ mais avec des sections efficaces beaucoup plus faibles, respectivement de 0,0009 et $0,0018 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$.

La transition initiale pour ce processus de formation de H^+ est une transition monoélectronique ; il est donc prévisible que ce processus soit un processus de formation important de H^+ . Il semble bien en être ainsi dans la région explorée d'énergie des électrons où dans les distributions d'énergie cinétique le pic à énergie cinétique proche de zéro est prépondérant et est attribuable pour sa majeure partie à ce processus.

Groupes 2, 3 et 4

Les potentiels d'apparition mesurés pour ces trois groupes indiquent que les états moléculaires atteints sont dans un domaine d'énergie (20 à 24 eV) dans lequel aucun état de l'ion moléculaire n'est coupé par la zone de Franck-Condon associé à l'état fondamental de l'eau. Dans ce cas les états moléculaires atteints doivent être des états très excités de la molécule neutre préionisés par l'état $^2A''$ ou par la partie répulsive de l'état $^2A'$ pour donner $H^+ + OH (\tilde{X}^2\Pi)$.

Les premiers états excités de la molécule donnés dans le tableau III.5 sont les premiers membres de séries de Rydberg convergeant vers les états $\tilde{X}^2B_1$ et $\tilde{A}^2A_1$ de l'ion moléculaire comme l'ont montré Hunt et al^(H19) qui ont calculé l'énergie des états de ces séries et Johns^(J3) qui a discuté de l'interprétation du spectre d'absorption UV de l'eau. Des états préionisés de l'eau ont été observés aux alentours de 16 eV (cf tableau III.4), états qui sont probablement des états de séries de

Rydberg convergeant vers l'état $\tilde{B}^2B_2$ de l'ion. De la même manière des séries de Rydberg convergeant vers $\tilde{C}^2A_1$ doivent exister. Examinant les séries de Rydberg de petites molécules, Lindholm^(L3) a montré que le défaut quantique δ d'une orbitale de Rydberg dépend principalement du nombre quantique azimutal de l'orbitale de Rydberg et est à peu près indépendant de la nature de la molécule et de l'orbitale initiale de l'électron. Grâce à cette hypothèse nous pouvons calculer l'énergie des premiers termes des séries de Rydberg convergeant vers l'état $\tilde{C}^2A_1$, énergies qui sont données par la relation :

$$E_n = PI - 13,6 / (n-\delta)^2$$

où PI est ici l'énergie nécessaire pour arracher l'électron de l'orbitale $2a_1$, n le nombre quantique principal de l'orbitale de Rydberg et δ son défaut quantique. La notation en orbitales de Rydberg des orbitales excitées de l'eau et leur défaut quantique déterminé par Johns^(J3) sont donnés dans le tableau III.5. Nous obtenons ainsi pour les états résultant de la promotion d'un électron de l'orbitale $2a_1$ vers une des premières orbitales excitées les énergies suivantes :

$2a_1$	$\rightarrow$	$(3s)4a_1$	28,4 eV
$2a_1$	$\rightarrow$	$(3p)2b_1$	29,8 eV
$2a_1$	$\rightarrow$	$(3p)5a_1$	29,6 eV

Aucun état des séries de Rydberg convergeant vers l'état $\tilde{C}^2A_1$ ne peut, d'après ces valeurs, être un des états atteints dans le domaine d'énergie considéré (20 à 24 eV). Nous sommes ainsi amenés à conclure que doivent exister dans ce domaine d'énergie des états de séries de Rydberg convergeant vers les états excités de l'ion moléculaire donnés dans le tableau III.7. Pour former ces états deux électrons doivent être excités simultanément.

Nous n'avons aucun moyen d'évaluer leurs énergies car le raisonnement fait ci-dessus pour des états où un seul électron est excité ne peut convenir puisqu'ici le "cœur", c'est-à-dire l'état de l'ion, contient lui-aussi un électron dans une des orbitales de Rydberg.

Nous avons indiqué que, quand le processus de formation des fragments est une autoionisation dissociative, une partie de l'excès d'énergie fourni à la molécule peut être convertie en énergie cinétique de l'électron éjecté au cours de l'autoionisation. Aucune conclusion ne peut, de ce fait, être déduite de l'évolution des potentiels d'apparition en fonction de l'énergie cinétique initiale des fragments.

Groupe 5

La variation des potentiels d'apparition en fonction de l'énergie cinétique des fragments est linéaire et l'extrapolation à énergie cinétique nulle fournit une valeur de la limite de dissociation égale à la première limite de dissociation : OH est formé dans son état électronique fondamental. La fraction de l'excès d'énergie qui est convertie en énergie de vibration-rotation de OH est, d'après la pente mesurée, de 23 % ; cette énergie varie donc de 1,2 à 2,2 eV. L'état 2B_1 répulsif et directement corrélé aux fragments $H^+ + OH$ ($\tilde{X}^2\Pi$) a une énergie, calculée à la configuration d'équilibre de l'état fondamental de l'eau, de 25,5 eV^(L1) ; les potentiels d'apparition mesurés vont de 23,5 à 27,5 eV. La transition initiale vers cet état, suivi de sa dissociation immédiate, doit donc être le processus de formation de ce groupe d'ions.

Groupe 6

La variation du potentiel d'apparition en fonction de l'énergie cinétique est à nouveau linéaire et l'extrapolation à énergie cinétique nulle fournit une limite de dissociation égale à $25,5 \pm 0,5$ eV. Les fragments peuvent donc être soit $H^+ + OH$ ($\tilde{A}^2\Sigma^+$, vibrationnellement et/ou rotationnellement excité) soit $H^+ + H + O$ (1D) soit $H^+ + H + O$ (3P) (cf tableau III.8).

Si $H^+ + OH$ ($\tilde{A}^2\Sigma^+$) étaient les fragments formés, OH aurait une énergie cinétique de vibration-rotation de 2,8 eV à énergie cinétique nulle à laquelle il faut ajouter environ 30 % de l'excès d'énergie fourni à H_2O au-dessus de la limite de dissociation mesurée. L'énergie interne de OH ($\tilde{A}^2\Sigma^+$) varierait donc de 3,3 à 4,7 eV. Nous avons évalué l'énergie interne maximum que peut posséder OH ($\tilde{A}^2\Sigma^+$) sans se dissocier en ajoutant au potentiel calculé pour OH sans rotation par Fallon et al^(F1) le potentiel répulsif $\frac{J(J+1)\hbar^2}{R^2}$ dû à la rotation (J est le nombre quantique de rotation, R la distance internucléaire et $\hbar$ la constante de Planck divisée par 2π) ; nous avons ainsi obtenu une valeur de 3 eV environ pour la valeur maximum de l'énergie interne. Il est donc exclu que les fragments formés soient $H^+ + OH$ ($\tilde{A}^2\Sigma^+$).

Les fragments formés sont donc soit $H^+ + H + O$ (1D) soit $H^+ + H + O$ (3P). Nous avons indiqué plus haut que les états de l'ion moléculaire peuvent être corrélés aux états des trois fragments en passant par un état intermédiaire $H + OH^+$ ou $H^+ + OH$. La zone de Franck-Condon de l'état fondamental de l'eau coupe plusieurs états de l'ion moléculaire dans le domaine d'énergie correspondant aux potentiels d'apparition mesurés (27 à 31,5 eV). L'un de ces états est corrélé à $H + OH^+$ ($\tilde{a}^1\Delta$), un autre à $H + OH^+$ ($\tilde{b}^1\Sigma^+$) ; ces deux états de OH^+ se dissocient en $O(^1D) + H^+$ comme on peut le voir par exemple sur les

courbes de potentiel de OH^+ calculées par Liu et Verhaegen (L5). Trois états de l'ion moléculaire sont corrélés à $\text{H} + \text{OH}^+ (\tilde{A}^3\Pi)$ et $\text{OH}^+ (\tilde{A}^3\Pi)$ se dissocie en $\text{O} (^3\text{P}) + \text{H}^+ (\text{L5})$. Enfin une dernière voie pourrait conduire à $\text{H}^+ + \text{H} + \text{O} (^1\text{D})$ en passant par l'état intermédiaire $\text{H}^+ + \text{OH} (\tilde{A}^2\Sigma^+)$ qui est corrélé directement à l'état $\tilde{C}^2\text{A}_1$ de l'ion moléculaire ; l'intersection de cet état et de la zone de Franck-Condon de l'état fondamental de l'eau est à 32,2 eV, valeur nettement supérieure aux potentiels d'apparition mesurés, ce qui permet d'exclure cette voie comme voie possible de formation de ce groupe d'ions. L'incertitude sur l'énergie des autres états de l'ion moléculaire est trop grande pour nous permettre de trancher en faveur d'une des autres voies proposées.

D'après nos résultats si les fragments formés sont $\text{H}^+ + \text{H} + \text{O} (^3\text{P})$ les fragments H et O auront une énergie de translation relative variant de 3 à 4,5 eV ; 16/17 de cette énergie sera emportée par le fragment H qui sera donc formé avec une énergie cinétique élevée ; si les fragments formés sont $\text{H}^+ + \text{H} + \text{O} (^1\text{D})$ les fragments O et H auront une énergie de translation relative variant de 0,9 à 2,4 eV et par conséquent le fragment H sera formé avec une énergie cinétique plus faible.

Nos résultats expérimentaux ne nous permettent pas de déterminer les parts respectives de l'énergie de vibration et de l'énergie de rotation dans l'énergie interne des fragments OH complémentaires des ions H^+ appartenant aux groupes 1 et 5. La dissociation de la molécule neutre en $\text{H} + \text{OH}$ a été largement étudiée ; une discussion des processus de dissociation et une bibliographie des résultats expérimentaux ont été données récemment par Claydon, Segal

et Taylor^(C12). Par analogie nous pouvons faire les remarques suivantes. Si la vibration de pliage de l'ion moléculaire est excitée, ce qui correspond pour l'état ionique atteint à un angle d'équilibre différent de celui de l'état fondamental, alors H^+ quittera la molécule avec un moment angulaire non nul et, par suite du principe de conservation du moment angulaire total, OH sera rotationnellement excité. Nous pouvons déduire de la variation des énergies des orbitales moléculaires en fonction de l'angle, qui sont données par Claydon et al^(C12), que si un électron est extrait de l'orbitale $1b_1$ l'angle d'équilibre ne changera pas, alors que s'il est extrait de l'orbitale $3a_1$ ou $1b_2$ l'angle d'équilibre de l'état de l'ion moléculaire sera différent de celui de l'état fondamental de l'eau. Dans les processus de formation des ions H^+ des groupes 1 et 5 nous avons vu que les états ioniques moléculaires étaient formés en extrayant un électron de l'orbitale $1b_2$ pour l'un et de $3a_1$ pour l'autre, aussi l'énergie interne des radicaux OH correspondants est-elle probablement surtout de l'énergie de rotation.

En conclusion, soulignons que si, par impact d'électrons de 18 à 40 eV, la majeure partie des protons est formée avec peu ou pas d'énergie cinétique par un mécanisme dont l'acte initial est l'arrachement d'un électron de valence de la molécule, une fraction non négligeable de protons est formée avec une énergie cinétique notable et par des mécanismes dont les actes initiaux sont l'arrachement d'un électron de valence, et l'excitation simultanée d'un deuxième électron vers une orbitale excitée de la molécule.

Chapitre IV

FORMATION DE PROTONS DANS LE METHANE

L'ionisation dissociative de CH_4 conduisant à la formation des ions fragments CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ et C^+ a été largement étudiée (F1,11-L2), par contre la formation de protons a été à notre connaissance l'objet de peu de travaux. Les mesures de sections efficaces d'Adamczyk et al^(A1) et de Melton et Rudolph^(M8) indiquent que le proton est un fragment peu abondant dans le spectre de masse du méthane. Le potentiel d'apparition du proton dans le méthane a été mesuré par impact d'électrons par Smith^(S11) (22,7 eV) et par Pham^(P3) (18,95 et 23,4 eV) ; par ailleurs Fuchs et Taubert^(F14) ont mesuré la distribution d'énergie cinétique de ces protons pour une énergie des électrons ionisants de 75 eV.

Les résultats obtenus au cours de ce travail nous permettront de préciser quels sont les principaux processus de formation de protons par impact d'électrons de faible énergie sur le méthane.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les distributions d'énergie cinétique* obtenues à différentes énergies des électrons sont représentées sur

* Comme précédemment nous parlons, dans ce qui suit, de l'énergie cinétique totale emportée par le proton et son fragment neutre complémentaire qui est ici CH_3 ; si la molécule de méthane se dissocie en trois fragments ou plus, l'énergie de translation relative des fragments neutres est prise en compte en tant qu'énergie interne de CH_3 .

la figure IV.1 ; aux plus basses énergies des électrons la distribution est un pic fin dont le maximum est à 2,4 eV, ce pic reste la structure la plus importante de la distribution dans le domaine d'énergie électronique étudié. Un pic semblable apparaît dans la distribution d'énergie cinétique des protons obtenus à une énergie électronique de 75 eV par Fuchs et Gaubert^(F14) ; pour les énergies cinétiques inférieures à celles de ce pic, la distribution obtenue par ces auteurs est comparable à celles que nous obtenons pour les énergies électroniques les plus élevées (40 à 45 eV) ; par contre pour les

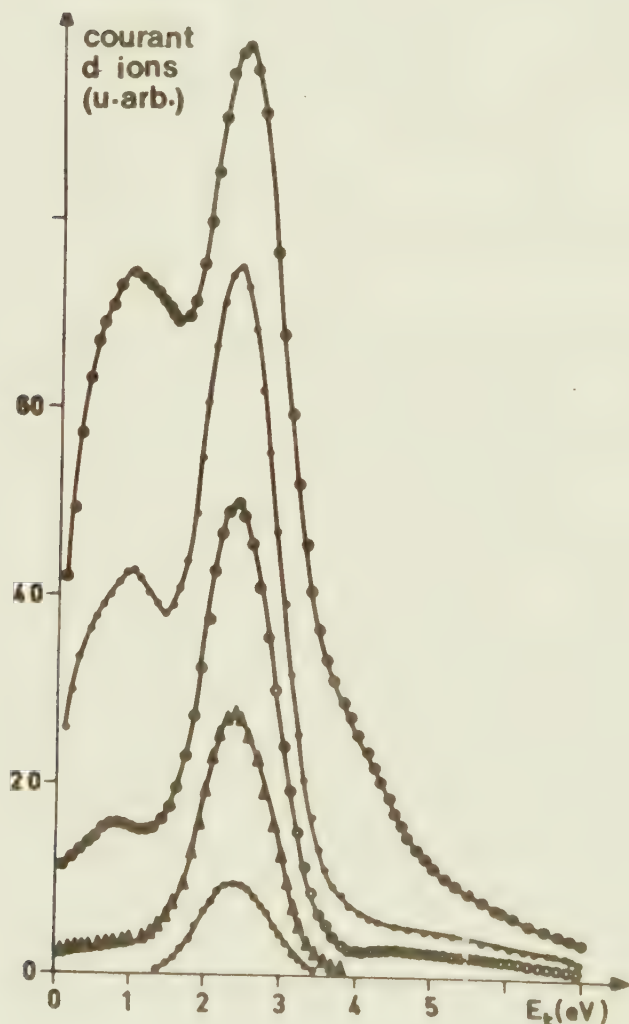


Figure IV.1

Distributions d'énergie cinétique des ions H^+ de CH_4 à différentes énergies électroniques : de la courbe inférieure à la courbe supérieure : 26-30-34-38-43 eV

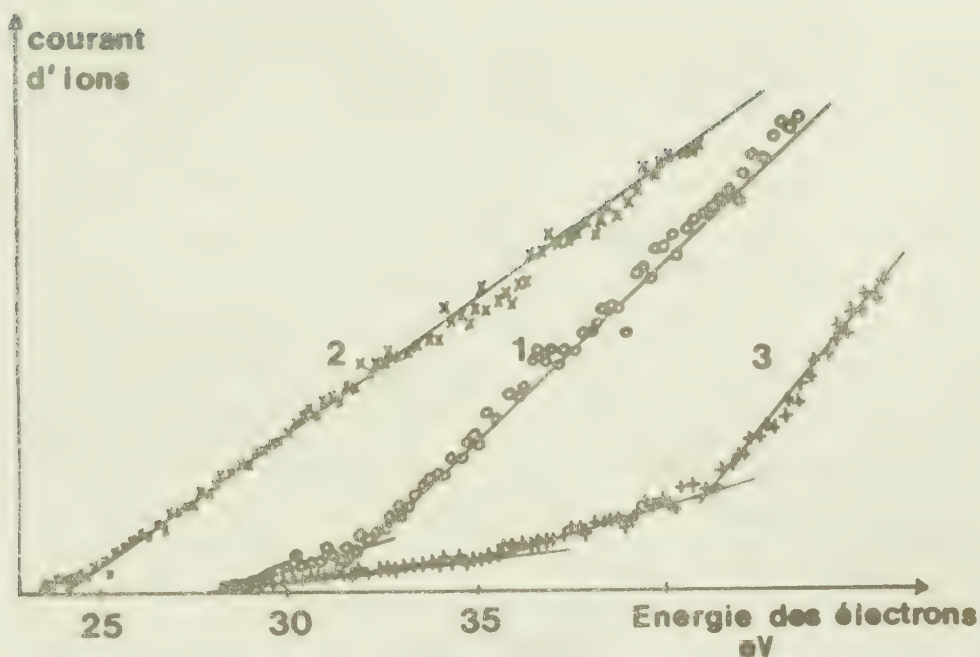


Figure IV.2

Courbes d'efficacité d'ionisation de H^+ de CH_4^+
à différentes énergies cinétiques initiales :
courbe 1 : 0,9 eV - courbe 2 : 2,5 eV -
courbe 3 : 4,6 eV

énergies cinétiques supérieures Fuchs et Taubert^(F14) observent un pic (maximum à environ 4 eV) qui correspond probablement à la bosse que nous observons sur le côté haute énergie du pic principal ; cette différence est due comme nous le verrons plus loin à la valeur élevée du potentiel d'apparition de ce groupe d'ions. Par ailleurs Roussel et Julienne^(R5) ont obtenu des distributions comparables pour les protons formés par la dissociation induite par collision d'ions CH_4^+ de 40 keV.

Les potentiels d'apparition ont été déterminés à l'aide des courbes d'efficacité d'ionisation ; quelques-unes de ces courbes sont représentées sur la figure IV.2. L'examen des distributions d'énergie cinétique et du

graphe des PA en fonction de E_t (Fig. IV.3) nous a conduit à distinguer 6 groupes d'ions.

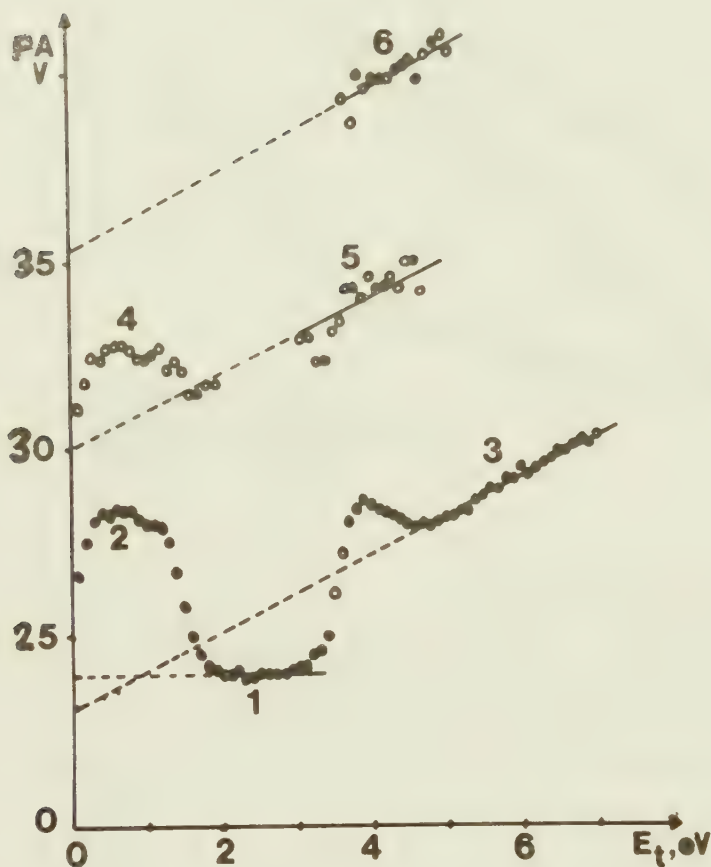


Figure IV.3

Potentiels d'apparition de H^+ de CH_4 en fonction de l'énergie initiale

Le tableau IV.1 donne pour chacun de ces groupes les domaines d'énergie cinétique et de potentiels d'apparition, la loi de variation des PA en fonction de E_t et la limite de dissociation obtenue par extrapolation à énergie cinétique nulle. Ce tableau appelle un certain nombre de remarques. D'une part l'examen du graphe de la figure IV.3 et des distributions de la figure IV.1 montre que les groupes 1 et 2 et 1 et 3 interfèrent dans les régions d'énergie cinétique de 1,2 à 1,7 eV et de 3,2 à 3,7 eV respectivement, les limites des domaines de PA et de E_t données dans le tableau IV.1 sont donc seulement

indicatives ; la valeur constante de 24 eV que nous indiquons pour le potentiel d'apparition du groupe 1 semble légitime si on examine les valeurs mesurées données dans le tableau IV.2. D'autre part l'importance du groupe 1 ne permet pas d'éliminer la possibilité que les groupes 4 et 5 ne soient en réalité un seul et même groupe dont la partie centrale échapperait à l'observation, car les PA correspondants aux ions de même énergie cinétique que ceux du groupe 1 peuvent n'être pas décelés si la section efficace du processus donnant naissance à ces ions est faible relativement à celle du processus correspondant au groupe 1.

Tableau IV.1

Les groupes d'ions H^+ de CH_4

n° du groupe	Domaines de		Variation	LD (eV)
	E_t (eV)	PA (eV)	$AP = f(E_t)$	
1	1,4-3,4	24,0	constante	—
2	0-1,2	26,5-28,4	courbe	—
3	4,7	28,0-30,3	linéaire:pente 1	23,1±0,5
4	0-1,5	31,2-32,2	courbe	—
5	3,0-4,7	33,0-35,0	linéaire:pente 1	30,0±1,0
6	3,5-5,0	39,0-41,0	linéaire:pente 1	35,3±1,0

Tableau IV.2

Potentiels d'apparition du groupe 1

E_t (eV)	PA (eV)	E_t (eV)	PA (eV)	E_t (eV)	PA (eV)
1,4	26,7	2,1	24,0	2,8	24,0
1,5	25,8	2,2	24,1	2,9	24,1
1,6	25,0	2,3	23,9	3,0	24,2
1,7	24,5	2,4	23,9	3,1	24,2
1,8	24,2	2,5	24,0	3,2	24,5
1,9	24,1	2,6	24,0	3,3	24,6
2,0	24,0	2,7	24,0	3,4	25,0

Adamczyk et al^(A1) ont mesuré les sections efficaces de formation des ions du méthane par impact d'électrons de différentes énergies et Melton et al^(M8) ont fait la même mesure pour des électrons de 100 eV ; à cette énergie les résultats obtenus par ces auteurs sont du même ordre de grandeur, comme le montre le tableau suivant :

Ions	Section efficace (10^{-18} cm^2)	
	Adamczyk et al ^(A1)	Melton et al ^(M8)
H^+	11,3	4
H_2^+	1,89	2
C^+	3,5	5
CH^+	9,7	14
CH_2^+	21	28
CH_3^+	126	150
CH_4^+	145	180

Les valeurs obtenues pour le proton sont sensiblement différentes mais illustrent bien le peu d'importance de H^+ dans le spectre de masse du méthane. A de plus faibles énergies des électrons, les valeurs obtenues par Adamczyk et al^(A1) pour la section efficace de formation du proton (en 10^{-18} cm^2) sont 0,165 à 20 eV, 2,48 à 30 eV et 8,5 à 50 eV. Ces auteurs obtiennent donc une valeur non nulle de la section efficace de formation de H^+ à 20 eV, ce qui est en contradiction avec nos résultats. Deux explications peuvent rendre compte de cette contradiction. D'une part nous avons déjà indiqué que nous avons dû soustraire, de la distribution $p(u_z)$ mesurée, la distribution mesurée sans introduction de méthane dans la source ; dans ce dernier cas le proton est formé, pensons-nous, à partir des molécules d'eau résiduelle ; or la section efficace de ce dernier processus est d'après Schutten et al^(S7) de 3.10^{-18} cm^2 à 20 eV donc beaucoup plus élevée que la section efficace mesurée pour la formation du proton à partir du méthane à la même énergie ; de ce fait la formation de protons à partir du méthane pourrait être masquée aux plus basses énergies des électrons par la formation de protons à partir de l'eau résiduelle ; ceci semble néanmoins peu probable car alors que, comme nous l'avons vu plus haut, la distribution d'énergie cinétique des protons formés à partir de l'eau consiste principalement en un pic fin à une énergie cinétique proche de zéro et que par conséquent ne peuvent être "masqués" que des protons formés sans énergie cinétique à partir du méthane, la distribution d'énergie cinétique de ces derniers obtenus par Fuchs et Taubert^(F14) (à une énergie électronique de 75 eV) est caractérisée par l'absence d'ions à faible énergie cinétique en parfait accord avec nos propres résultats. D'autre part il est possible que des traces mêmes minimales d'eau aient conduit Adamczyk et al^(A1) à surestimer la section efficace pour la formation des protons à partir du méthane.

II - ETATS DE L'ION MOLECULAIRE ET ETATS DES FRAGMENTS

Selon la nature de la déformation^{*} subie par l'ion moléculaire CH_4^+ dans un état donné, cet ion pourra évoluer vers une des multiples limites de dissociation de cet état. Nous ne considérons ici que les modes de dissociation qui peuvent correspondre à la formation d'un proton c'est-à-dire une dissociation en deux fragments $(\text{H} + \text{CH}_3)^+$, deux dissociations en trois fragments $(2\text{H} + \text{CH}_2)^+$ et $(\text{H} + \text{H}_2 + \text{CH})^+$, deux dissociations en quatre fragments $(3\text{H} + \text{CH})^+$ et $(2\text{H} + \text{H}_2 + \text{C})^+$ et enfin une dissociation en cinq fragments : $(4\text{H} + \text{C})^+$. Ainsi un état de l'ion moléculaire aura généralement plusieurs modes de dissociation conduisant à la formation de protons, qui seront ou non énergétiquement possibles selon la position en énergie de l'intersection de l'hypersurface de potentiel par la zone de Franck-Condon de l'état fondamental de CH_4 par rapport aux limites de dissociation. Une discussion complète des modes de formation de H^+ exige donc la connaissance précise des surfaces de potentiel des états excités de l'ion moléculaire. Seule cette connaissance permettrait de déterminer quels sont les modes possibles de dissociation d'un état donné qui conduisent à la formation de protons et de distinguer le plus probable de ces modes. Dans l'état actuel des choses la connaissance précise de ces surfaces est impossible mais nous pouvons examiner les états des fragments et leur énergie et l'énergie des premiers états excités de l'ion moléculaire dans la zone de Franck-Condon de l'état fondamental de la molécule. Grâce à ces données nous pourrons pour chaque groupe de protons proposer plusieurs processus de formation sans pouvoir déterminer quel est le processus effectif sauf dans le cas du groupe 1 pour lequel un seul processus de formation est possible.

^{*} Cette déformation dépend de la forme de l'hypersurface de potentiel de l'état considéré et de la région atteinte par une transition verticale à partir de l'état fondamental de CH_4 .

Tableau IV.3

Valeurs des différentes grandeurs
nécessaires pour le calcul des LD

Energies de liaison (eV)	Potentfels d'ionisation (eV)
$D(\text{CH}_3\text{-H}) = 4,47^{(a)}$	$\text{PI}(\text{CH}_4) = 12,6(\text{adiabatique})$ $14,0(\text{vertical})^{(e)}$
$D(\text{CH}_2\text{-H}) = 4,87^{(a)}$	$\text{PI}(\text{CH}_3) = 9,8^{(f)}$
$D(\text{CH-H}) = 4,40^{(b)}$	$\text{PI}(\text{CH}_2) = 10,4^{(f)}$
$D(\text{C-H}) = 3,52^{(c)}$	$\text{PI}(\text{CH}) = 11,13^{(f)}$
$D(\text{H-H}) = 4,5^{(d)}$	$\text{PI}(\text{C}) = 11,25^{(f)}$
Affinité électronique (eV)	$\text{PI}(\text{H}_2) = 15,4$
$\text{AE}(\text{H}) = 0,74^{(c)}$	$\text{PI}(\text{H}) = 13,6$

(a) réf.C10-D3

(b) réf.H11

(c) réf.H10

(d) réf.V3

(e) réf.T6

(f) réf.F12

Tableau IV.4

Etats excités de CH_3 et de CH_3^+ CH_3 groupe de symétrie D_{3h}

===

Etat	Configuration électronique	Energie eV			
		(a)	(b)	(c)	(d)
$\tilde{X}^2A''_2$	$(1a'_1)^2(2a'_1)^2(1e')^4(1a''_2)^1$	0	0	0	0
$\tilde{A}^2E'$	$(1a'_1)^2(2a'_1)^2(1e')^3(1a''_2)^2$	-	6,8	7,6	-
$\tilde{B}^2A'_1$	$(1a'_1)^2(2a'_1)^2(1e')^4(1a''_2)^0(3sa'_1)^1$	5,7	10,5	5,4	6,4
$^2E'$	" $(3pe')^1$	-	-	6,6	-
$\tilde{C}^2E''$	" $(3de'')^1$	8,2			-
$\tilde{D}^2A'_1$	" $(3da'_1)^1$	8,3			8

(a) spectroscopie d'absorption réf.H13 - (b) calculs réf.H15
 (c) calculs réf.M13 - (d) d'après les calculs de Barnard et
 Duncan réf.B1

 CH_3^+ groupe de symétrie D_{3h}

===

Etat	Configuration électronique	Energie, eV (d)
$X^1A'_1$	$(1a'_1)^2(2a'_1)^2(1e')^4$	0
$\left. \begin{matrix} 3E'' \\ 1E'' \end{matrix} \right\}$	$(1a'_1)^2(2a'_1)^2(1e')^3(1a''_2)^1$	6,4 7,55
$\left. \begin{matrix} 3A''_2 \\ 1A''_2 \end{matrix} \right\}$	$(1a'_1)^2(2a'_1)^1(1e')^4(1a''_2)^1$	14,5 18,7
$\left. \begin{matrix} 3E' \\ 1E' \end{matrix} \right\}$	$(1a'_1)^2(2a'_1)^2(1e')^3(3sa'_1)^1$	16,7 17,8

(d) calculs réf.K2

Tableau IV.5

Premiers états des fragments $(\text{CH}_3 + \text{H})^+$

Fragments	Limite de dissociation (a) (eV)
$\text{H} + \text{CH}_3^+ (\tilde{\text{X}}^1\text{A}_1')$	14,3
$\text{H}^+ + \text{CH}_3 (\tilde{\text{X}}^2\text{A}_2'')$	18,1
$\text{H} + \text{CH}_3^+ (^3\text{E}'')$	20,7
$\text{H} + \text{CH}_3^+ (^1\text{E}'')$	21,8
$\text{H}^+ + \text{CH}_3 (\tilde{\text{B}}^2\text{A}_1')$	23,8
$\text{H}^+ + \text{CH}_3 (^2\text{E}')$	24,7
$\text{H}^+ + \text{CH}_3 (\tilde{\text{A}}^2\text{E}')$	25,7
$\text{H}^+ + \text{CH}_3 (\tilde{\text{C}}^2\text{E}'')$	26,3
$\text{H}^+ + \text{CH}_3 (\tilde{\text{D}}^2\text{A}_1')$	26,4
$\text{H}^+ + \text{CH}_3^+ (\tilde{\text{X}}^1\text{A}_1')$	27,9
$\text{H}^+ + \text{CH}_3^+ (^3\text{E}'')$	34,2
$\text{H}^+ + \text{CH}_3^+ (^1\text{E}'')$	35,4

(a) calculées avec les grandeurs données dans les tableaux IV.3 et IV.4

Tableau IV.6

Etats excités de CH_2 et CH_2^+ CH_2 groupe de symétrie C_{2v}

===

Etat	Configuration électronique	Energie (eV)	
(a)	(b)		
$\tilde{X}^3B_1$	$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^1$	0	0
1A_1	" $(3a_1)^2$	1	0,9
1B_1	" $(3a_1)^1(1b_1)^1$	2,4	2,4
1A_1	" $(3a_1)^0(1b_1)^2$	4,5	-
3A_2	$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^1(3a_1)^2(1b_1)^1$	-	5,9
1A_2		-	6,6

(a) valeurs expérimentales : réf.H11

(b) valeurs calculées : réf.02

 CH_2^+ groupe de symétrie C_{2v}

===

Etat	Configuration électronique	Energie
$\tilde{X}^2A_1$	$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1$	0
2B_1	" $(3a_1)^0(1b_1)^1$	$\sim 1,7^{(a)}$

(a) valeur approchée d'après celle de la même excitation dans la molécule isoélectronique BH_2 : réf.H11

Tableau IV.7

Premiers états des fragments $\text{CH}_2 + \text{H} + \text{H}^+$

Fragments	Limites de dissociation (a) (eV)
$\text{H} + \text{H} + \text{CH}_2^+ (\tilde{\text{X}}^2\text{A}_1)$	19,7
$\text{H} + \text{H} + \text{CH}_2^+ (^2\text{B}_1)$	21,4
$\text{H}^+ + \text{H} + \text{CH}_2 (\tilde{\text{X}}^3\text{B}_1)$	22,9
$\text{H}^+ + \text{H} + \text{CH}_2 (^1\text{A}_1)$	23,9
$\text{H}^+ + \text{H} + \text{CH}_2 (^1\text{B}_1)$	26,3
$\text{H}^+ + \text{H} + \text{CH}_2 (^1\text{A}_1)$	27,4
$\text{H}^+ + \text{H} + \text{CH}_2^+ (\tilde{\text{X}}^2\text{A}_1)$	33,3
$\text{H}^+ + \text{H} + \text{CH}_2^+ (^2\text{B}_1)$	35,0
$\text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{CH}_2 (\tilde{\text{X}}^3\text{B}_1)$	36,5

(a) calculées avec les valeurs données dans les
tableaux IV.3 et IV.6

Tableau IV.8

Premiers états excités de CH

Etat	Configuration électronique	Energie (eV) (a)
$\tilde{X}^2\Pi$	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\Pi)$	0
$\tilde{A}^2\Delta$	$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)(1\Pi)^2$	2,85
$\tilde{B}^2\Sigma^-$	"	3,2
$\tilde{C}^2\Sigma^+$	"	3,95
$4\Sigma^-$	"	non observé

(a) référence H10

Tableau IV.9

Premiers états excités de C

Etat	Configuration électronique	Energie (eV) (a)
$3P$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$	0
$1D$	"	1,26
$1S$	"	2,7

(a) référence M16

Tableau IV.10

Etats des fragments	Limites de dissociation ^(a)
$H^+ + H_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+) + CH(\tilde{X}^2\Pi)$	22,8
$H^+ + H_2 + CH(\tilde{A}^2\Delta)$	25,65
$H^+ + H_2 + CH(\tilde{B}^2\Sigma^-)$	26,0
$H^+ + H_2 + H + C(^3P)$	26,3
$H^+ + H_2 + CH(\tilde{C}^2\Sigma^+)$	26,75
$H^+ + 2H + CH(\tilde{X}^2\Pi)$	27,3
$H^+ + H_2 + H + C(^1D)$	27,6
$H^+ + H_2 + H + C(^1S)$	29,0

(a) calculées avec les grandeurs données dans les tableaux IV.3, IV.8 et IV.9

II.1. Etats des fragments

Les limites de dissociation calculées pour les premiers états des fragments $(H + CH_3)^+$ sont données dans le tableau IV.5. A l'exception des valeurs des limites de dissociation correspondant à la formation des fragments dans leur état fondamental, les valeurs indiquées sont approchées car les énergies des états excités de CH_3 et de CH_3^+ sont en général des valeurs calculées (cf tableau IV.4) dont il est difficile d'estimer la précision. Les états de CH_3 et CH_3^+ sont notés suivant la nomenclature du groupe de symétrie D_{3h} , en effet CH_3 est plan dans son état fondamental ainsi que dans les états excités observés par spectroscopie d'absorption (B1-H13-M3), par contre dans les états de symétrie (E') CH_3 ne serait pas plan d'après les calculs de McDiarmid (M3) et enfin CH_3^+ est plan dans son état fondamental (C9-J4-P2). Le tableau IV.7 donne les premières limites de dissociation correspondant aux fragments $(H + H + CH_2)^+$, ici encore les limites de dissociation pour la formation des fragments dans des états excités sont approchées. Les états de CH_2 et de CH_2^+ sont notés en symétrie C_{2v} bien que l'état fondamental de CH_2 soit linéaire ($^3\Sigma_g^-$ cf Herzberg (H10)), les premiers états excités sont eux pliés (O2-H11). Enfin les premières limites de dissociation pour les autres modes de dissociation (avec formation de H^+) sont données dans le tableau IV.10.

II.2. Etats excités de CH_4^+

La configuration électronique de la molécule CH_4 , dans la notation du groupe de symétrie tétraédrique T_d auquel appartient cette molécule, est :

$$(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_2)^6$$

L'état fondamental $\tilde{X}^2T_2$ de l'ion CH_4^+ est formé par arrachement d'un électron de l'orbitale $1t_2$ et le premier état excité $\tilde{A}^2A_1$ par arrachement d'un électron de l'orbitale $2a_1$. Les potentiels d'ionisation correspondants ont été mesurés ou calculés par de nombreux auteurs ; nous avons rassemblé dans le tableau IV.11 les résultats les plus récents. Les états suivants de CH_4^+ seront formés par arrachement d'un électron et excitation simultanée d'un deuxième électron vers une orbitale excitée*.

Les premières orbitales excitées de la molécule de méthane sont les orbitales $3a_1$ et $2t_2$ qui sont les orbitales antiliantes correspondant aux orbitales liantes $2a_1$ et $1t_2$; ces quatre orbitales sont formées principalement à partir des orbitales $2s$ et $2p$ de l'atome de carbone et des orbitales $1s$ des quatre atomes d'hydrogène (cf Herzberg^(H11) p.392). Les énergies d'excitation dans la molécule neutre sont mal connues car le spectre d'absorption de CH_4 est un spectre continu (Ditchburn^(D4), Sun et Weissler^(S21)) ; l'absorption commence à $1455 \text{ \AA}$ et doit correspondre au début à la transition électronique où un électron est promu de l'orbitale $1t_2$ à l'orbitale $3a_1$; la limite inférieure de l'énergie d'excitation correspondante vaut donc $8,5 \text{ eV}$. Il est impossible de déterminer à partir du spectre d'absorption continu une valeur pour l'énergie nécessaire à la promotion d'un électron de l'orbitale $1t_2$ à l'orbitale $2t_2$. Nous faisons ici comme dans le cas de l'eau l'hypothèse que les énergies d'excitation dans l'ion et dans le neutre sont dans le même rapport que les potentiels d'ionisation de l'ion et de la molécule

* le troisième potentiel d'ionisation du méthane, qui correspond à l'état formé par arrachement d'un électron $1a_1$, est beaucoup plus élevé : 291 eV ^(S9).

Tableau IV.11

Potentiels d'ionisation de CH_4 en eV

Electron éjecté de	$1t_2$	excitation	$2a_1$
Etat de l'ion	$\tilde{X}^1T_2$	états préionisés	$\tilde{A}^2A_1$
<u>Calcul</u>	a { réf.A6	13,5	-
	réf.C13	13,64	24,22
	réf.H8	13,7	24,5
	b { réf.A6	14,6	25,2
	réf.K7	14,7	25,6
	réf.H17	14,4	25,5
<u>Mesure</u> (c)	d { réf.S21	12,9±0,4	14,4 19,7
	réf.M11	13,13	14,25
	e { réf.C10	≤12,61*	
	réf.B8	12,55±0,05*	
	f { réf.B10	<12,78*	22,4*-23
	réf.H5	13,6	23,1
	réf.S20	12,75*-13,77	
	réf.R1	12,51	
	g réf.C14	13,0	14,4-16-19,5
	h réf.E3	13,1	19-19,5
			24,0

(a) Différences d'énergies SCF - (b) Par application du Théorème de Koopmans - (c) Les valeurs marquées d'un astérisque sont les valeurs des potentiels d'ionisation adiabatiques. Les autres valeurs sont celles des potentiels d'ionisation verticaux. - (d) Spectroscopie U.V. - (e) Photoionisation - (f) Spectroscopie de photoélectrons. - (g) impact électronique. (h) Spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

neutre. Spohr et al^(S15) ont obtenu pour le premier potentiel d'ionisation double la valeur de 40,7 eV ; nous avons mesuré pour ce premier potentiel d'ionisation la valeur de 38,6 eV (cf chapitre IX). D'après ces résultats, le rapport cherché vaut environ 2 et par conséquent l'énergie d'excitation d'un électron de l'orbitale $1t_2$ à l'orbitale $3a_1$ vaut dans l'ion environ 17 eV.

La première configuration excitée de l'ion est donc :

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^4(3a_1)$$

Il lui correspond un multiplet d'états : 1A_1 , 1E , 1T_2 , 1T_1 , 3T_1 (cf Herzberg^(H11) p.348). La somme du premier potentiel d'ionisation de CH_4 et de l'énergie d'excitation $1t_2 \rightarrow 3a_1$ dans l'ion fournit une valeur de 31 eV pour l'énergie moyenne de ce multiplet d'états. Remarquons que nous ne disposons d'aucun moyen pour déterminer l'ordre de ces états et que nous ne pouvons exclure la possibilité que des états de multiplets provenant d'autres configurations excitées aient des énergies inférieures à certains états de ce multiplet.

II.3. Diagramme de corrélation

Nous pourrions, à priori, construire des diagrammes de corrélation entre les états de l'ion moléculaire et ceux des fragments correspondant aux différents modes de dissociation. Ceci nous a semblé superflu dans la plupart des cas car d'une part nous disposons de peu d'informations sur les états excités de l'ion moléculaire et d'autre part, pour les dissociations en un nombre de fragments supérieurs à deux, l'évolution du système sur les hypersurfaces de potentiel serait mal représentée par les diagrammes que nous pourrions construire soit en supposant que la configuration nucléaire n'a plus aucun élément de symétrie (la corrélation consisterait alors à relier selon l'ordre énergétique les états de l'ion moléculaire, toutes dégénérescences levées, aux états des fragments), soit en conservant des éléments de symétrie à la configuration nucléaire tout au long de la dissociation, ce qui restreindrait de manière arbitraire les variations possibles des différentes coordonnées moléculaires.

configurations nucléaires planes et pliées. Nous connaissons l'énergie des états de ces fragments dans leur configuration géométrique d'équilibre qui, nous l'avons vu, est plane mais nous n'avons pas d'information quant à leur énergie dans une configuration pliée. Les états fondamentaux de CH_3^+ et de CH_3 ont des énergies suffisamment inférieures à celles des états excités pour que nous fassions l'hypothèse que ce sont les mêmes états qui sont les plus bas dans une configuration pliée ; par contre les premiers états excités sont proches les uns des autres et leur ordre n'est pas nécessairement le même dans une configuration pliée. Le peu d'information dont nous disposons sur les états excités de CH_4^+ et l'incertitude concernant l'ordre des limites de dissociation supérieures rendent impossible l'établissement d'un diagramme de corrélation autre que celui qui est représenté sur la figure IV.4. Nous avons corrélié les deux premiers états de CH_4^+ aux premiers états des fragments.

L'examen de l'évolution de chaque orbitale moléculaire au cours de la dissociation va nous permettre de compléter quelque peu le modèle que nous venons de décrire. Nous déterminerons vers quelle orbitale des fragments (H et CH_3) évolue, en première approximation, chaque orbitale moléculaire, autrement dit nous établirons un diagramme de corrélation des orbitales en appliquant les mêmes principes que ceux employés pour la corrélation des états. Nous en déduirons vers quels états des fragments évolue, en première approximation, chaque état de l'ion moléculaire décrit par une configuration électronique. La photodissociation de CH_4 a été discutée à l'aide

d'un modèle semblable par Lindholm^(L2) qui a utilisé des orbitales moléculaires localisées adaptées aux dissociations considérées et proposées par Peters^(P1). Nous avons corrélié les orbitales moléculaires délocalisées utilisées ci-dessus pour la description des états ; le diagramme obtenu est représenté sur la figure IV.5. Les corrélations entre états, obtenues à l'aide de ce diagramme, sont données dans le tableau IV.12. A un degré supérieur d'approximation, les états de même symétrie dont en première approximation les surfaces de potentiel se croisent, entreront en interaction et se modifieront, il en résultera des croisements évités mais les surfaces de potentiel reflèteront ce phénomène. Sur le tableau IV.12 nous voyons en particulier que CH_4^+ dans l'état $\tilde{A}^2A_1$ est corrélié aux fragments $\text{CH}_3^{++}(\tilde{A}_1')$ et H^- , la limite de dissociation correspondante est d'environ 49 eV donc très haute, par contre les fragments $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'')$ et H^+ sont corréliés à un état de la première configuration excitée de CH_4^+ . La surface de potentiel de l'état $\tilde{A}^2A_1$ reflètera donc l'existence d'un (et probablement plusieurs) croisement(s) évité(s) ; ceci permet de penser que l'état $\tilde{A}^2A_1$ est lié au moins dans une petite région, ce que confirme le spectre de photoélectrons obtenu par Brundle et al^(B10) pour CH_4 , qui montre une structure vibrationnelle. Nous avons fait figurer sur la courbe de corrélation de l'état $\tilde{A}^2A_1$ (Fig. IV.4) une bosse qui, bien entendu, ne représente pas la région liante mais a pour but de nous rappeler son existence.

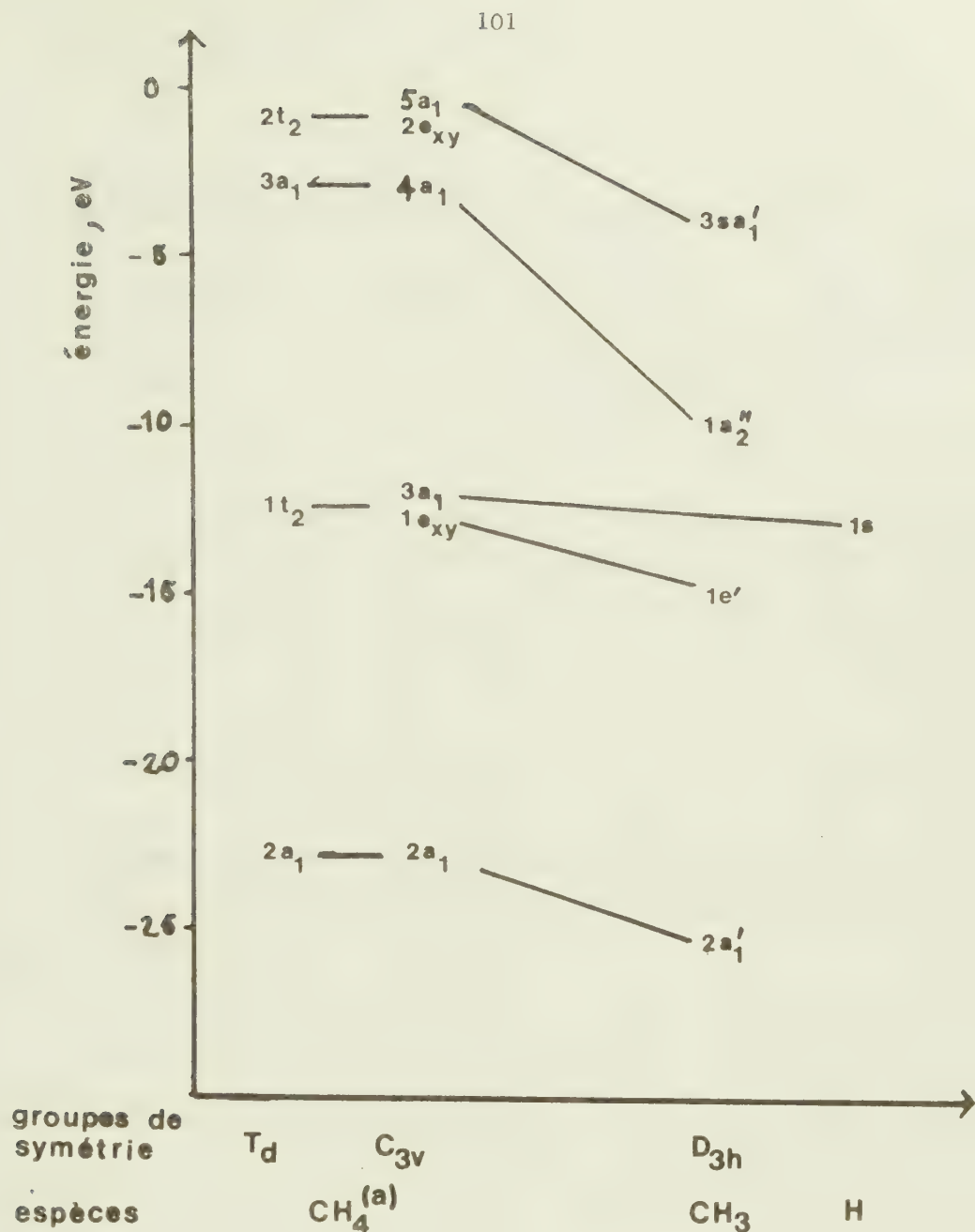


Figure IV.5

Corrélation des orbitales moléculaires

- (a) La molécule CH_4 passe du groupe de symétrie T_d au groupe de symétrie C_{3v} par allongement d'une des liaisons C-H dirigée suivant l'axe Z (cf Arents et Allen (A6) et Peters (P1)) dans ce cas t_2 se sépare en deux orbitales a_1 et e_{xy} .
- (b) L'orbitale moléculaire interne $1a_1$, qui correspond dans CH_4 comme dans CH_3 à l'orbitale $1s$ du carbone, n'est pas représentée.

Tableau IV.12
Corrélations par l'intermédiaire des configurations électroniques

CH_4^+		$[\text{CH}_3 + e]^+$	
Etats et configurations (a)		Etats et configurations (a)(b)	
Symétrie T_d	Symétrie C_{3v}		
$(2a_1)^2(1t_2)^2$ 1A_1 3A_1	$(1a_1)^2(e_{xy})^4(3a_1)^1$ $2A_1$ $(2a_1)^2(e_{xy})^3(3a_1)^2$ $2E$	$\text{CH}_3^+ [(2a_1')^2(1e')^3] \tilde{X}^1A_1' + H[(1s)]$ $\text{CH}_3^{++} [(2a_1')^2(1e')^3] \tilde{X}^2E' + H^- [(1s)^2] (c)$	
$(2a_1)^1(1t_2)^3$ 2A_1	$(2a_1)^1(e_{xy})^4(3a_1)^2$ $2A_1$	$\text{CH}_3^{++} [(2a_1')^1(1e')^4] {}^2A_1' + H^- [(1s)^2] (c)$	
$(2a_1)^2(1t_2)^2$ $2A_1$ 2T_1 2T_2 $4T_1$	$(2a_1)^2(e_{xy})^4(4a_1)$ $2A_1$ $(2a_1)^2(e_{xy})^3(3a_1)(4a_1)$ $\left\{ \begin{array}{l} {}^2E \\ {}^4E \end{array} \right.$ $(2a_1)^2(e_{xy})^2(3a_1)^2(4a_1)$ $\left\{ \begin{array}{l} {}^2A_1 \\ {}^2E \\ {}^2A_2 \\ {}^4A_2 \end{array} \right.$	$\text{CH}_3 [(2a_1')^2(1e')^4(1a_2'')] \tilde{X}^2A_2'' + H^+$ $\text{CH}_3^+ [(2a_1')^2(1e')^3(1a_2'')] {}^1A_1' + H[(1s)]$ $\text{CH}_3^{++} [(2a_1')^2(1e')^2(1a_2'')] \left\{ \begin{array}{l} {}^2A_2'' \\ {}^2E'' + H^- [(1s)^2] \\ {}^2,4A_2' \end{array} \right.$	

(a) L'orbitale moléculaire interne $(1a_1)$ n'est pas indiquée. (b) Les états de CH_3 , CH_3^+ et CH_3^{++} sont indiqués dans la notation du groupe de symétrie D_{3h} . (c) Les limites de dissociation correspondantes peuvent être évaluées à 40 et 49 eV à l'aide des calculs de Kari et al (K2) et des données du tableau IV.3.

III - DISCUSSION DES PROCESSUS DE FORMATION DE H^+

Nous pouvons maintenant à l'aide des données décrites ci-dessus discuter des processus de formation des différents groupes d'ions observés (cf tableau IV.1).

Groupe 1

Le potentiel d'apparition des protons de ce groupe est constant et vaut $24 \pm 0,5$ eV (cf tableau IV.2), l'énergie cinétique initiale varie de 1,4 à 3,4 eV. La limite de dissociation correspondante doit donc être inférieure à 22,6 eV ; l'examen des tableaux IV.5, 7, 10 révèle que la seule limite de dissociation possible est celle qui correspond à la formation des fragments H^+ et $CH_3(\tilde{X}^2A_2'')$ et qui vaut 18,1 eV. A ces fragments est corrélé l'état $\tilde{A}^2A_1$ de CH_4^+ (cf Fig. IV.4) situé dans une région d'énergie qui correspond bien au potentiel d'apparition mesuré pour ce groupe d'ions.

L'excès d'énergie fourni à l'ion moléculaire, au-dessus de sa limite de dissociation, a une valeur constante de 5,9 eV. Cet excès se répartit dans des proportions variables en énergie de translation relative des deux fragments et en énergie de vibration et/ou rotation du fragment CH_3 . Ce dernier fait implique que, à partir d'une région équipotentielle de la surface de potentiel de l'état $\tilde{A}^2A_1$, l'ion moléculaire puisse atteindre la vallée de dissociation conduisant aux fragments en suivant sur l'hypersurface différentes trajectoires pour lesquelles la répartition de l'excès d'énergie est différente. Nous avons indiqué plus haut que l'état $\tilde{A}^2A_1$ est liant par rapport à de petits déplacements des atomes probablement à cause d'un croisement évité ; nous ne savons pas comment ce croisement évité modifie la surface de potentiel de cet état mais on peut penser que la région d'intersection de cette surface par la zone de Franck-

Condon de l'état fondamental de CH_4 comprend un puits de potentiel peu profond à partir duquel l'ion moléculaire peut, soit directement soit par effet tunnel, atteindre la vallée de dissociation suivant différentes trajectoires.

L'acte initial de formation du premier groupe d'ions est donc l'arrachement d'un électron de l'orbitale $2a_1$ du méthane qui conduit à la formation de CH_4^+ dans l'état $\tilde{A}^2A_1$; l'ion moléculaire se dissocie alors en fragments H^+ et $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'')$ qui possèdent une grande énergie de translation relative. L'acte primaire de ce processus est une transition à un électron, ce qui est en parfait accord avec le fait que ce premier groupe d'ions est le plus important dans la région d'énergie électronique étudiée.

Groupe 2

Les protons correspondant à ce groupe sont formés avec peu d'énergie de translation ; leur potentiel d'apparition ne varie pas linéairement avec l'énergie cinétique, la limite de dissociation est donc mal définie mais vaut environ 26,5 eV. La zone de Franck-Condon de l'état fondamental de CH_4 ne coupe probablement aucun état de l'ion moléculaire dans la région d'énergie correspondant aux potentiels d'apparition mesurée (26,5 à 28,4 eV) sauf si un état du multiplet excité, dont l'énergie moyenne est 31 eV, avait une énergie très inférieure à cette énergie moyenne, ce qui semble peu probable. L'état (ou les états) moléculaire(s) atteint(s) doit être un état autoionisé de la molécule (par exemple un (ou des) état de séries de Rydberg qui convergent vers un état du premier multiplet excité de l'ion). De nombreuses limites de dissociation sont énergétiquement possibles ; parmi celles-ci on peut exclure celle correspondant à la formation de H^+ et $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'')$ car l'énergie interne minimum de CH_3 vaudrait alors 3,4 eV et CH_3 serait instable. Les fragments formés

peuvent alors être soit H^+ , H et CH_2 ($\tilde{X}^3B_1$ ou 1A_1 ou 1B_1) (cf tableau IV.7) soit H^+ , H_2 et CH ($\tilde{X}^2\Pi$ ou $\tilde{A}^2\Delta$ ou $\tilde{B}^2\Sigma^-$) soit enfin H^+ , H_2 , H et C (3P) (cf tableau IV.10).

Groupe 3

La variation des potentiels d'apparition en fonction de l'énergie cinétique est linéaire ; l'extrapolation à énergie cinétique nulle fournit la valeur de $23,1 \pm 0,5$ eV pour la limite de dissociation. La pente unité de la droite obtenue indique que tout l'excès d'énergie fournit à la molécule au-dessus de cette limite se transforme en énergie cinétique de translation relative des fragments (H^+ et CH_3). La région des potentiels d'apparition va de 28 à 30 eV ; l'intersection de la zone de Franck-Condon de l'état fondamental et de la surface de potentiel d'un des états du premier multiplet de CH_4^+ peut se trouver dans cette région. Les fragments formés par dissociation de cet état peuvent être (toujours d'un point de vue énergétique) H^+ et CH_3 ($\tilde{B}^2A_1'$)*, H^+ , H et CH_2 ($\tilde{X}^3B_1$) ou H^+ , H_2 et CH (cf tableaux IV.7 et 10).

Du fait que la totalité de l'excès d'énergie apparaît comme énergie de translation relative des fragments, il apparaît très vraisemblable qu'il y ait effectivement un état dissociatif de l'ion CH_4^+ (l'un des états du premier multiplet) qui soit atteint dans une région d'énergie de 28 à 30 eV pour la configuration géométrique d'équilibre

* Dans le tableau IV.5 la valeur indiquée pour la limite de dissociation correspondant à ces fragments est 23,8 eV mais nous avons souligné alors que cette valeur est approchée ; il est donc logique d'envisager la possibilité de formation de ces fragments.

de la molécule. Mais on ne peut exclure la possibilité qu'il n'en soit rien et que l'état primitivement atteint soit, ici encore, un état neutre préionisé.

Groupe 4

Les protons de ce groupe sont formés avec une faible énergie cinétique ; l'évolution des potentiels d'apparition n'est pas linéaire, la limite de dissociation est donc mal définie ; elle doit être inférieure ou égale à 31 eV. La valeur des potentiels d'apparition (31,2 à 32,2) permet de penser que l'état de l'ion moléculaire atteint est un de ceux du premier multiplet. La valeur élevée de la limite de dissociation rend possible énergétiquement la formation de toutes les combinaisons de fragments données dans les tableaux IV.5,7 et 10.

Groupe 5

Les protons correspondants à ce groupe ont une énergie cinétique élevée et les potentiels d'apparition varient linéairement avec cette énergie. La valeur de la limite de dissociation vaut 30 ± 1 eV valeur trop élevée pour permettre des hypothèses sur la nature des fragments formés. Les potentiels d'apparition mesurés (33,0 à 35,0 eV) montrent que l'état moléculaire atteint est dans une région d'énergie où nous ne possédons aucune information sur les états de l'ion ; par ailleurs cette région d'énergie est trop basse pour que l'état atteint puisse être celui d'un ion double.

Groupe 6

Les potentiels d'apparition des protons de ce groupe varient de 39 à 41 eV ; l'état moléculaire doit être un état de l'ion double ; en effet les valeurs que nous avons données plus haut pour le premier potentiel d'ionisation double (38,6 et 40,7 eV) ainsi que les valeurs

calculées par Clementi et Popkie^(C13) pour différents états de l'ion double résultant de l'arrachement de deux électrons de l'orbitale $1t_2$ (36,8 - 38,8 - 39,1) indiquent clairement qu'au moins un état de l'ion double existe dans la région d'énergie atteinte. Les potentiels d'apparition varient linéairement en fonction de l'énergie cinétique ; la droite de pente unité obtenue indique que l'excès d'énergie fourni à la molécule au-dessus de la limite de dissociation ($35,3 \pm 1,0$ eV) se transforme en énergie de translation relative des deux fragments (H^+ et CH_3^+). La limite de dissociation correspondant à la formation des fragments H^+ et CH_3^+ dans son état fondamental vaut 27,9 eV ; la limite de dissociation mesurée est très supérieure et par conséquent le fragment CH_3^+ doit être formé dans un état excité qui peut être soit $^3E''$ soit $^1E''$, les limites de dissociation correspondantes valant respectivement 34,2 et 35,4 eV (cf tableau IV.5) ; on ne peut néanmoins exclure que les fragments formés soient H^+ , H et CH_2^+ (cf tableau IV.7). La formation des protons du groupe 6 est donc due à une ionisation double de la molécule de méthane suivie de sa dissociation, le fragment complémentaire du proton étant probablement l'ion CH_3^+ dans un état excité.

Les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de montrer que, aux énergies électroniques les plus basses, les protons sont formés avec une grande énergie cinétique ; ces protons formant le groupe d'ions prédominant dans le domaine d'énergie électronique étudié ; le processus de formation de ces protons a pour acte initial l'arrachement d'un électron de l'orbitale de valence $2a_1$ de la molécule de méthane.

C O N C L U S I O N

Le but que nous poursuivions en entreprenant cette étude était multiple ; nous voulions élucider les mécanismes de formation d'un ion fragment donné, le proton, par impact d'électrons sur les molécules d'eau et de méthane ; nous espérions chemin faisant identifier les états excités de l'ion moléculaire initialement formés et les états des fragments vers lesquels se dissociait l'ion moléculaire dans un état donné. En effet les domaines de potentiel d'apparition de chaque groupe d'ions nous indiquent la position en énergie de l'état moléculaire atteint dans la configuration géométrique de la molécule neutre et les limites de dissociation nous fournissent des informations sur les états des fragments formés. Nous avons vu tout au long de l'exposé combien nous étions tributaires pour l'interprétation de nos résultats des résultats obtenus par d'autres méthodes expérimentales ou théoriques sur les états moléculaires et sur les états des fragments et nous avons vu que ces résultats étaient à l'heure actuelle trop fragmentaires pour nous fournir toutes les informations nécessaires à la poursuite de notre but. Par ailleurs nos résultats peuvent rarement nous permettre de déterminer quel est le mécanisme de formation et d'évolution d'un état moléculaire donné. Ainsi le but trop ambitieux que nous nous étions fixé est loin d'être atteint, mais un certain nombre de conclusions se dégagent de nos résultats.

Dans le domaine des faibles énergies électroniques que nous avons étudié, l'état de l'ion moléculaire qui conduit à la formation du groupe de protons prédominant est l'état formé par arrachement d'un électron d'une orbitale de valence de la molécule ; dans la molécule

d'eau comme dans la molécule de méthane les fragments résultent d'une prédissociation, et le fragment neutre complémentaire du proton est formé dans son état électronique fondamental ; mais, alors que dans l'eau les fragments sont formés sans énergie de translation relative, ils sont formés avec une énergie de translation relative importante dans le méthane.

Par ailleurs plusieurs autres processus contribuent à la formation de protons ; ils sont relativement au premier plus importants dans le méthane que dans l'eau ; dans ces processus la transition électronique initiale est une transition à deux électrons.

Pour approfondir la nature des processus d'ionisation dissociative d'autres méthodes devront être développées. Par exemple l'ion moléculaire pourrait être préparé dans un état d'énergie donnée par impact photonique en contrôlant cette énergie grâce à l'analyse de l'électron éjecté, le fragment ionique analysé en énergie de translation étant détecté en coïncidence avec l'électron éjecté.

DEUXIEME PARTIE

Mesure de l'énergie des états d'espèces doublement chargées par
l'étude des processus de double transfert de charge entre des
protons rapides et les atomes ou molécules d'une cible gazeuse

CHAPITRE V

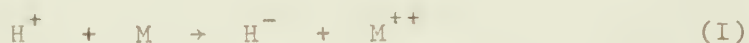
LE DOUBLE TRANSFERT DE CHARGE. GENERALITES

La seconde partie de cet exposé est consacrée à l'étude des processus de formation d'ions H^- par collisions de protons rapides sur les atomes ou les molécules d'une cible gazeuse. La mesure du spectre d'énergie des H^- formés permet, connaissant l'énergie des protons incidents, d'établir le bilan d'énergie des processus de formation des ions H^- . Nous souhaitons montrer, au cours de cet exposé, que la mesure de ces spectres constitue une méthode nouvelle d'étude des niveaux d'énergie des atomes ou molécules doublement ionisées formés au cours de certains de ces processus.

Après avoir examiné au cours de ce chapitre les réactions possibles de formation des ions H^- nous décrirons dans le chapitre suivant la méthode et les problèmes expérimentaux. Quand la cible est un atome ou une molécule pour lesquels nous connaissons les niveaux d'énergie des ions doublement chargés, les résultats obtenus nous permettront, dans les deux chapitres suivants, de préciser quels types de processus sont observés et quelles règles de sélection sont applicables aux transitions électroniques se produisant dans ces processus. Enfin dans le dernier chapitre nous illustrerons cette méthode nouvelle en exposant les résultats quantitatifs obtenus sur les états de quelques molécules polyatomiques doublement ionisées et en discutant, pour plusieurs d'entre elles, l'identification des états atteints. Notre méthode présente, par rapport aux méthodes classiques, l'avantage de permettre la détermination des niveaux d'énergie d'espèces moléculaires doublement ionisées même si celles-ci se dissocient immédiatement.

Processus de formation des ions H^- et bilans d'énergie

Au cours de collision de protons sur un gaz cible deux types de processus sont observés, qui contribuent à la formation d'ions H^- . Dans le premier les ions H^- sont produits par un double transfert de charge au cours d'une seule collision. Ce processus est schématisé par :



Dans le second les ions H^- sont formés par deux transferts de charge au cours de deux collisions successives. Nous schématiserons ce processus par :



Dans la suite de l'exposé nous nommerons pour les distinguer les processus I processus de double transfert de charge et les processus II processus de double collision.

La différence d'énergie ΔT entre l'énergie de translation T_0 des protons incidents et l'énergie de translation T des ions H^- formés par un processus donné est caractéristique de ce processus. Cette différence est la somme des variations d'énergie interne des produits au cours du processus et de l'énergie de recul de la (ou des) cible(s). Elle dépend donc des états initiaux et finals de la cible et du projectile et, par l'intermédiaire de l'énergie de recul, de l'angle de diffusion des H^- collectés. Dans les conditions expérimentales où nous nous plaçons, d'une part la cible est initialement dans son état fondamental et d'autre part les ions H^- collectés sont diffusés sous des angles inférieurs à $0,5^\circ$ pour lesquels l'énergie de recul de la (ou des) cible(s) est négligeable (cf Annexe IV) ; nous pouvons donc écrire :

$$\Delta T_1 = I^{++} + E(H^-) \quad (26)$$

et

$$\Delta T_2 = I^+ + I'^+ + E(H^-) \quad (27)$$

où :

- ΔT_1 et ΔT_2 sont les différences d'énergie correspondant respectivement aux processus I et II

- I^{++} est un potentiel d'ionisation double de l'atome ou de la molécule cible

- I^+ et I'^+ sont des potentiels d'ionisation de l'atome ou de la molécule cible qui peuvent être ou non égaux selon que l'ion M^+ est formé dans le même état ou dans deux états différents dans les deux transferts de charge successifs.

- $E(H^-)$ est l'énergie de H^- par rapport à l'énergie de H^+ . La valeur de $E(H^-)$ dépend de l'état dans lequel est formé l'ion H^- . A priori on ne peut exclure la possibilité que H^- soit formé dans un état excité ; la plupart de ces états sont autoionisés ; nous n'observerons donc pas les ions correspondants, mais quelques états sont métastables, le premier est l'état $(2p^2, ^3P)^*$ dont l'énergie (par rapport à l'état fondamental de H^-) a été calculée par Drake^(D8) et vaut 10,9 eV ; le même auteur a estimé sa durée de vie à 10^{-7} seconde ; or le temps de parcours des ions H^- dans l'analyseur est de l'ordre de 10^{-6} seconde, ce qui rend peu probable la

* Les règles de sélection interdisent pour l'ion H^- dans cet état $(2p^2, ^3P)$ les transitions radiatives vers des états inférieurs de H^- et l'autoionisation

collection d'ions H^- dans cet état métastable. Nous admettons donc que l'ion H^- est toujours formé dans son état fondamental ($1s^2, ^1S$) ; dans ce cas $E(H^-)$ vaut "moins la somme du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique de l'atome H" soit - 14,35 eV.

Distinction entre les processus I et II

La mesure des différences d'énergie correspondant aux groupes d'ions H^- formés par des processus différents n'est pas, à elle seule, suffisante pour l'identification de ces processus. L'étude de la variation du nombre d'ions H^- formés par chaque processus en fonction de la pression du gaz cible nous fournit le complément d'information nécessaire car elle nous permet de distinguer les processus I (en une collision), pour lesquels la variation est linéaire, des processus II (en deux collisions) pour lesquels elle est quadratique.

La mesure des différences d'énergie ΔT_1 pour les ions H^- formés par des processus de type I permet d'après la relation (26) de déterminer les niveaux d'énergie de l'ion double formé simultanément sans avoir à détecter cet ion. Elle permet donc une véritable spectroscopie des états des espèces doublement ionisées ; l'énergie de ces états pour des espèces moléculaires est généralement peu connue car la molécule doublement ionisée est souvent instable et se dissocie rendant impossible la mesure de cette énergie par les méthodes classiques. Cette méthode n'a été, à notre connaissance, que brièvement décrite par Witteborn et Ali^(W8). La mesure des différences ΔT_2 , inséparable de la précédente, permet d'après la relation (27) de déterminer la somme de deux potentiels d'ionisation qui sont par ailleurs connus. Nous indiquerons au cours de la discussion des résultats quels processus de double

collision ont été observés mais nous nous attacherons surtout à discuter des processus de double transfert de charge proprement dit.

Les études antérieures des collisions conduisant à un double transfert de charge ont été consacrées à la mesure des sections efficaces, en fonction de l'énergie de translation des protons (quelques centaines d'électronvolts à quelques centaines de kiloélectronvolts), pour des collisions sur les atomes de gaz rares et sur quelques molécules diatomiques. Une bibliographie des travaux antérieurs à 1960 a été donnée par Allison et al^(A3) des mesures ont été faites plus récemment par Affrossimov^(A2), Schryber^(S2), Toburen et al^(T4), Williams^(W7).

Qualitativement, ces sections efficaces croissent jusqu'à un maximum situé à une énergie de plusieurs kiloélectronvolts puis décroissent. L'énergie incidente à laquelle la section efficace est maximum, les taux de croissance et de décroissance et la valeur de la section efficace sont fonction de la différence d'énergie interne des réactants et des produits. En particulier la section efficace pour une énergie incidente donnée, sera d'autant plus faible que cette différence est grande. Dans nos expériences, les protons ont des énergies de 2 à 4 keV, les collisions que nous étudions se produisent donc, à des énergies inférieures à l'énergie du maximum de la section efficace, dans la région adiabatique dans laquelle le temps de la collision est grand par rapport au temps associé à la transition ($h/\Delta T$). Une expression de la section efficace de transfert de charge dans cette région a été donnée par Hasted^(H4) ; la section efficace est proportionnelle à $\exp(-K\Delta T/\sqrt{T})$, où K est fonction des masses du projectile et de la cible. Nous avons vérifié que la variation de la section efficace en fonction de ΔT a cette forme pour le double transfert de charge sur la molécule de H_2 (Fournier et al^(F8)).

Avant d'examiner et de discuter nos résultats nous allons maintenant voir quel dispositif expérimental nous avons utilisé.

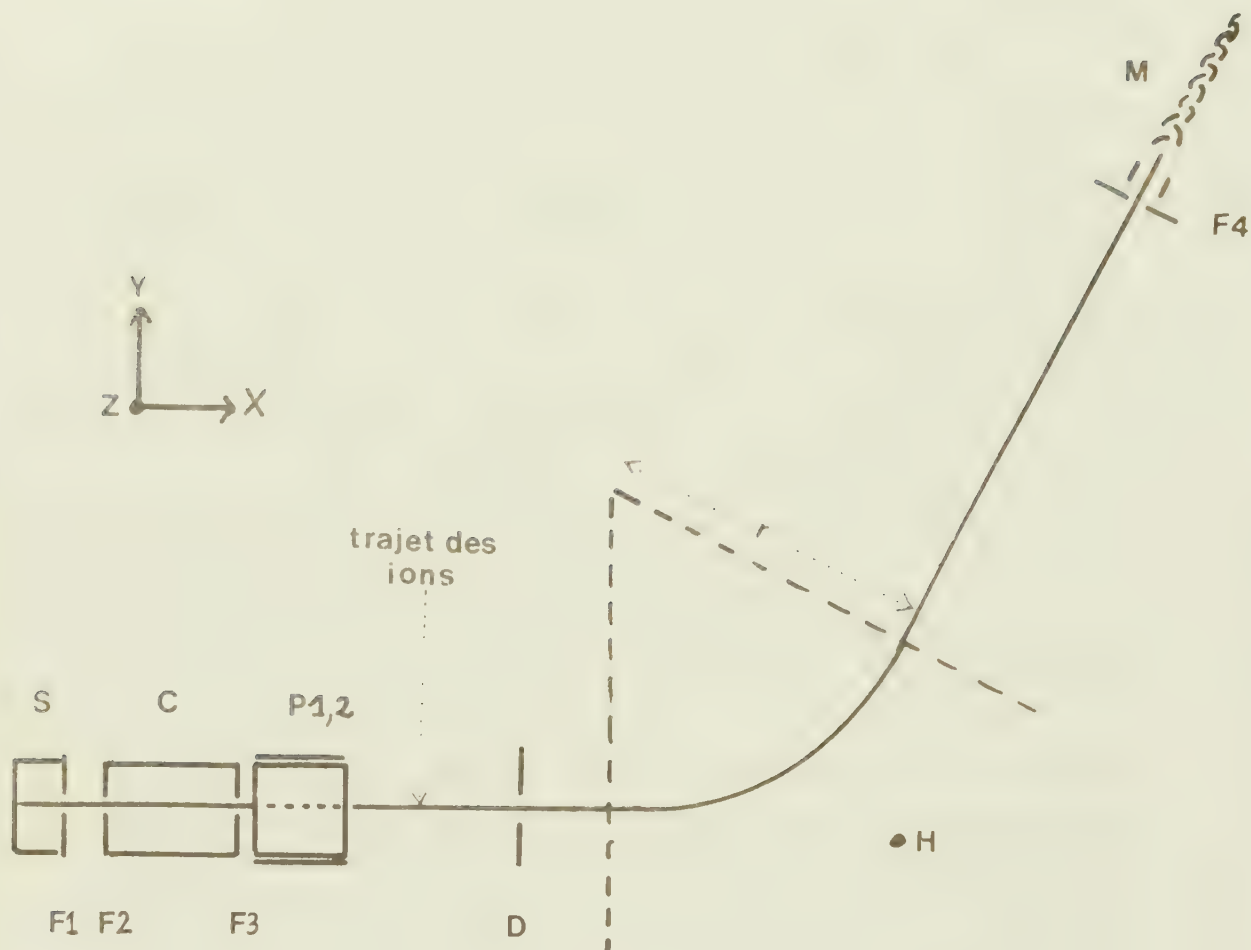


Figure VI.1

Schéma de l'appareil

CHAPITRE VI

METHODE EXPERIMENTALE

Au cours de ce chapitre nous présenterons tout d'abord l'appareil utilisé pour l'étude des processus de double transfert de charge, puis nous examinerons les problèmes que pose la mesure des différences d'énergie ΔT , enfin nous décrirons brièvement une expérience.

I. DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Le spectromètre de masse à secteur magnétique que nous avons utilisé pour ces expériences est muni d'une chambre de collisions ; il a été construit au laboratoire par Pham Đông dans le but initial d'étudier les dissociations, induites par collision, d'ions moléculaires^(D11),

L'appareil est représenté schématiquement sur la figure VI.1. Les ions positifs obtenus par impact d'électrons sont extraits, focalisés et accélérés par un système d'électrodes (S). Le faisceau primaire pénètre dans la chambre de collision (C) où est introduit le gaz cible. Le faisceau d'ions négatifs formés dans cette chambre traverse la région de champ magnétique (H) ce qui permet leur analyse en énergie. Ces ions sont enfin collectés sur la première dynode d'un multiplicateur d'électrons (M).

I.1. Le faisceau d'ions primaires

Les ions primaires sont formés par impact d'électrons dans une source de type Nier (cf figure VI,2). Les électrons émis par un filament de rhénium (F) et accélérés par le potentiel appliqué entre le filament et la

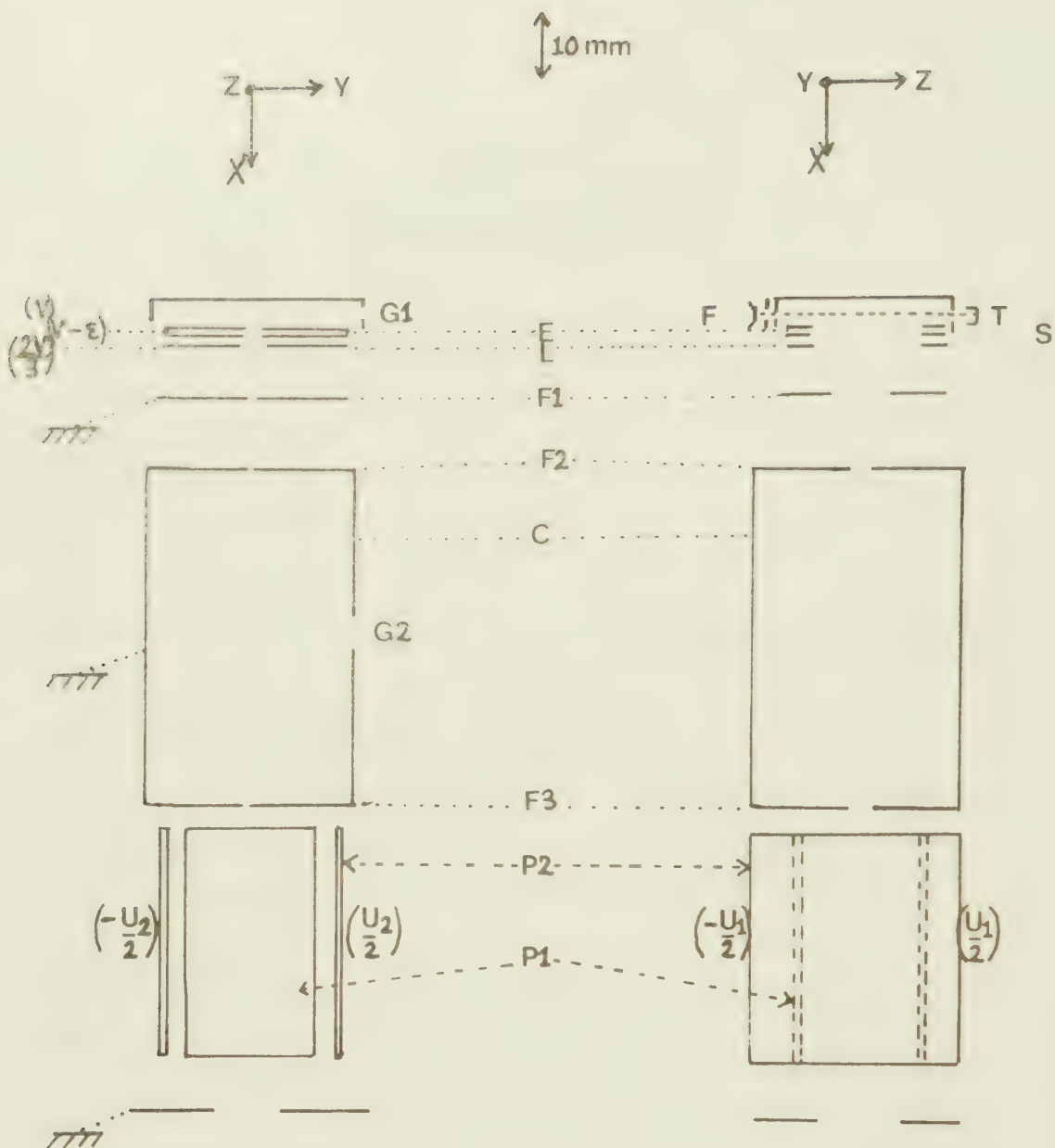


Figure VI.2

Source d'ions et chambre de collision

S : source d'ions ; F : filament ; T : collecteur d'électrons ; E : extractrices ; L : lentilles ; F1 et F2 : fentes de définition du faisceau primaire ; C : chambre de collision ; G1 et G2 arrivées de gaz ; P1 : plaques déflectrices suivant Z ; P2 : plaques déflectrices suivant Y. Le potentiel des différents éléments est indiqué entre parenthèses ; varie de quelques dixièmes à quelques volts.

chambre d'ionisation sont collectés sur le collecteur d'électrons (T) après avoir traversé la chambre où est introduit le gaz (G1). Nous avons supprimé les aimants permanents, qui créaient dans la chambre un champ magnétique de focalisation des électrons colinéaire à leur direction Z de propagation ; en effet ce champ a une action non négligeable sur des ions légers dont une partie est, de ce fait, perdue dans la source d'ions.

Les ions sont ensuite extraits, focalisés et accélérés. Les paires de demi-plaques (E,L), qui permettent l'extraction et la focalisation, forment des fentes allongées dans la direction Z ; la focalisation est faite par conséquent dans la direction perpendiculaire Y ; les potentiels des demi-plaques sont réglés afin d'obtenir un courant maximum d'ions tout en limitant la chute de potentiel sur l'épaisseur du faisceau d'électrons, afin de minimiser l'élargissement en énergie du faisceau d'ions primaires, ce qui est nécessaire pour obtenir une bonne résolution en énergie (cf plus loin § 1.3). Dans nos expériences, la tension d'accélération V était généralement égale à 4 kV.

Le faisceau de protons est obtenu par impact d'électrons de 100 eV sur des molécules d'hydrogène ; la pression d'hydrogène dans la chambre d'ionisation vaut quelques 10^{-4} torr.

Nous voulons collecter les ions négatifs diffusés à angle nul ; il est donc indispensable de limiter l'ouverture angulaire des faisceaux d'ions primaire et secondaire. L'ouverture angulaire du faisceau d'ions primaires pénétrant dans la chambre de collisions est définie par deux fentes F1 à la sortie de la source d'ions et F2 à l'entrée de la chambre de collisions. Ces fentes sont allongées dans la direction Z ; en effet dans cette direction aucun champ électrique n'a agi sur les ions et la divergence du faisceau est due uniquement à la composante

suivant Z de la vitesse thermique. Dans la direction Y, qui est la direction de focalisation du faisceau, l'angle de divergence est limité par la largeur (quelques dixièmes de millimètre) des fentes F1 et F2 ; dans ces conditions l'ouverture angulaire du faisceau primaire est égale à quelques 10^{-4} steradian.

I.2. Le faisceau d'ions négatifs secondaires

Les ions négatifs secondaires sont formés par collision entre des ions positifs rapides et les atomes ou molécules du gaz cible introduit dans la chambre de collision (cf fig. VI.2). Ces ions négatifs sortent de la chambre de collision par la fente F3. Le faisceau d'ions négatifs est défini par cette fente et la fente D qui sont distantes de 250 mm. Ces fentes définissent non seulement l'ouverture angulaire du faisceau d'ions secondaires mais aussi, comme nous le verrons plus loin, la résolution de l'analyse en énergie. Elles sont allongées dans la direction Z (1 mm) et leurs largeurs valaient dans la plupart des expériences 0,1 mm ; dans ce cas l'ouverture angulaire du faisceau est égale à 10^{-5} stéradian. Des expériences sur les gaz rares ont été faites avec une résolution en énergie plus grande ; la fente F3 avait alors une largeur égale à 0,03 mm ; l'ouverture angulaire correspondante est égale à quelques 10^{-6} stéradian.

Il est indispensable, nous l'avons vu au chapitre précédent, d'étudier la variation du courant d'ions négatifs en fonction de la pression du gaz cible afin de distinguer parmi les processus de formation de ces ions ceux qui se produisent en une ou en deux collisions. Nous avons mesuré la pression, non pas au niveau de la chambre de collision, mais au début de la canalisation fine qui conduit le gaz dans cette chambre ; la pression mesurée est proportionnelle à celle régnant dans la chambre et le coefficient de proportionnalité dépend des conductances

de la canalisation et des fentes de la chambre de collision ; dans le domaine de pression étudié ce coefficient peut être considéré comme constant et nous pouvons mesurer le rapport des pressions successives d'un gaz dans la chambre de collision, ce qui permet, nous l'avons dit, de distinguer les deux types de processus possibles pour la formation des ions H^- . La jauge Pirani utilisée ne nous permet pas de connaître la valeur absolue de la pression mesurée pour différents gaz et par conséquent nous ne pouvons pas comparer l'importance de processus similaires dans des gaz différents.

Les ions négatifs formés par collision avec les molécules du gaz résiduel sur tout le parcours des ions positifs créent un fond continu. Le rapport du nombre de ces ions au nombre de ceux formés dans la chambre de collision dépend du rapport des parcours des ions positifs hors et dans la chambre de collision et du rapport des pressions régnant dans la chambre et à l'extérieur. Le parcours des ions hors de la chambre (avant l'analyse en énergie) est de 340 mm environ, soit près de 7 fois plus que leur parcours dans la chambre qui vaut 50 mm. Par contre la pression qui règne à l'extérieur de la chambre de collision est très inférieure (100 fois moins environ) à celle qui règne dans la chambre de collision, d'une part grâce à un faible débit de gaz hors de la source d'ions et de la chambre de collision et d'autre part grâce à un pompage rapide de cette région. Dans ces conditions le fond continu est négligeable.

I.3. Analyse en énergie

Des ions, qui ont même masse et même charge mais dont l'énergie de translation est différente, ne suivront pas la même trajectoire dans le champ magnétique ; en variant le champ magnétique de l'analyseur on peut ainsi

collecter successivement des ions d'énergie différente. La relation qui donne l'énergie V de l'ion en fonction du champ magnétique se déduit de l'équation du spectromètre de masse à secteur magnétique de 60° :

$$V = \frac{4,8 \cdot 10^{-5} r^2 H^2 n}{M} \quad (28)$$

où V est en électronvolts, r le rayon de courbure en cm, H l'induction magnétique en gauss, M la masse en unités de masse atomique et n en unité de charge élémentaire.

La résolution doit permettre de mesurer des différences d'énergie qui pour les processus étudiés varient de quelques électronvolts à quelques dizaines d'électronvolts alors que l'énergie moyenne vaut quelques keV. La résolution en énergie de l'analyseur magnétique dépend principalement de la largeur des fentes de définition du faisceau d'ions et du rayon de courbure (cf Barnard^(B2)) ; elle est donnée par la relation :

$$\frac{V}{\Delta V} = \frac{r}{y} \quad (29)$$

où y est la largeur de la plus grande des deux fentes de définition. Les fentes de définition doivent être placées dans les plans objet et image de l'analyseur ; ce sont ici les plans des fentes F1 et F4 (cf Fig. VI.1). Les ions secondaires dont nous voulons mesurer l'énergie sont formés dans une région située après le plan objet de l'analyseur ; les fentes F3 et D qui, nous l'avons dit plus haut, déterminent l'ouverture angulaire du faisceau d'ions secondaires, permettent aussi de définir une fente virtuelle au plan objet de l'analyseur (cf Fig. VI.3), fente d'où paraissent provenir les ions et dont dépend la résolution en énergie. Un calcul géométrique simple permet d'obtenir les largeurs de 0,13 mm pour les fentes larges et de 0,07 mm pour les fentes fines.

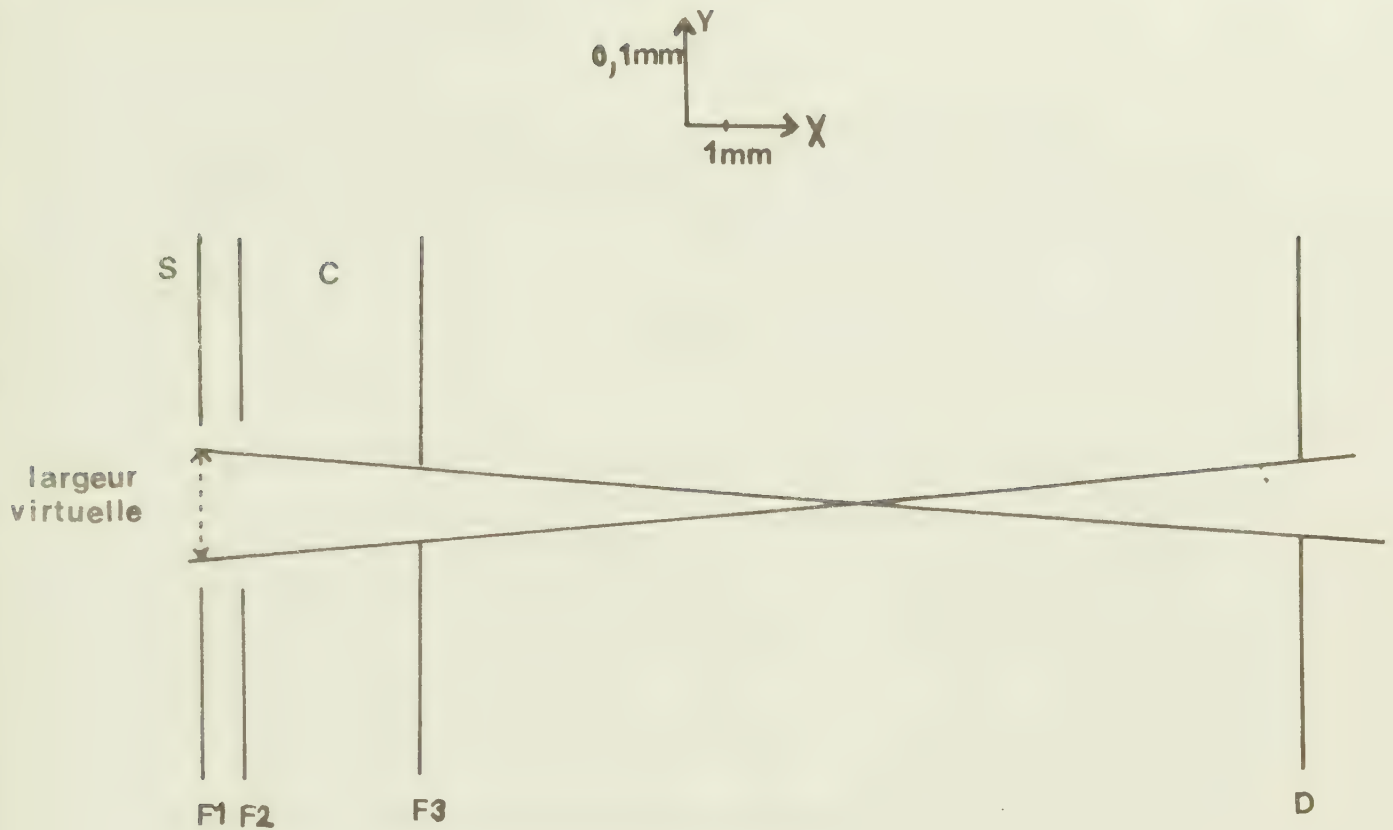


Figure VI.3

Fente de définition apparente du faisceau
d'ions secondaires pour l'analyseur

Le faisceau d'ions primaires n'est pas strictement monoénergétique, en effet les ions sont accélérés de manière différente selon leur point de formation dans l'épaisseur de la nappe d'électrons ; si δV est la largeur à mi-hauteur de la distribution d'énergie des ions primaires on a finalement :

$$\Delta V = \frac{Y}{r} V + \delta V \quad (30)$$

δV vaut quelques dixièmes d'électronvolt. On obtient ainsi pour ΔV des valeurs approchées de 3 eV pour le montage en fentes larges et de 2 eV pour le montage en fentes

fines quand l'énergie V vaut 4 keV. Ces valeurs sont en bon accord avec les largeurs à mi-hauteur des pics observés expérimentalement.

I.4. Rôle des plaques défectrices

Deux paires de plaques parallèles sont disposées à la sortie de la chambre de collision (cf Fig. VI.2). Les plaques de chaque paire peuvent être portées à des potentiels antisymétriques par rapport à la masse. Les champs électriques créés sont dirigés dans les directions Y et Z respectivement et permettent de dévier la trajectoire des ions dans ces directions. Ceci devait initialement permettre de pallier des défauts d'alignement du montage. Le champ électrique dans la direction Z n'a été utilisé qu'à cette fin et était pratiquement nul. Par contre nous allons voir que la disposition particulière de notre montage nous a conduits à utiliser un champ électrique notable (10 V/mm pour $V = 4$ kV) dans la direction Y pour compenser l'effet sur la trajectoire des ions du champ magnétique de fuite de l'analyseur.

Un électroaimant réel ne permet pas d'établir un champ magnétique dans une région strictement limitée de l'espace ; le champ de fuite de l'aimant agit sur les ions bien avant qu'ils ne pénètrent dans l'entrefer de l'aimant et par conséquent leur trajectoire s'incurve ; cet effet est pris en compte dans le calcul de la géométrie d'un appareil. Un diaphragme destiné à limiter l'ouverture angulaire du faisceau d'ions est souvent disposé à peu de distance de l'électroaimant là où est située la fente D mais, alors qu'un tel diaphragme a plusieurs millimètres de large et laisse passer les ions dont la trajectoire est déjà incurvée, une fente fine située au même endroit et alignée sur la trajectoire supposée rectiligne des ions arrêtera nécessairement les ions dont la trajectoire réelle est courbe.

Le montage de l'appareil ne permettait pas de disposer la fente D de manière à ce qu'elle soit située sur la trajectoire réelle des ions. Pour pouvoir malgré tout utiliser une fente fine nous avons donc utilisé le champ électrique créé entre les plaques P2 pour compenser l'effet du champ magnétique de fuite. Des calculs approchés de l'effet du champ de fuite et de l'effet compensateur du champ électrique sur la trajectoire des ions sont donnés dans l'annexe V. Le résultat de ces calculs indique que l'écart de la trajectoire réelle des ions à la trajectoire rectiligne est de plusieurs millimètres au niveau de la fente D. Remarquons que ce fait introduit une incertitude sur l'angle de diffusion des ions que nous collectons : cet angle est égal à $0 \pm 0,5^\circ$.

I.5. Collection et mesure du courant d'ions

Après avoir traversé la fente F4, les ions négatifs sont focalisés sur la première dynode d'un multiplicateur d'électrons constitué de 17 dynodes de cuivre-béryllium. Afin de permettre la collection d'ions négatifs de faible énergie sans pour cela diminuer le gain du multiplicateur nous avons porté la dernière dynode du multiplicateur à une haute tension positive par rapport à la masse.

Le montage de détection et de comptage des impulsions électroniques résultant de l'impact de chaque ion est schématisé sur la figure VI.4. Les impulsions sont filtrées par une capacité, amplifiées et mises en forme; à ce niveau les impulsions d'amplitudes inférieures à une certaine valeur seuil sont éliminées, ce qui supprime en grande partie le bruit de fond dû au multiplicateur même; elles sont ensuite envoyées dans un intégrateur qui fournit une tension proportionnelle au nombre moyen d'impulsions reçues par unité de temps et donc au courant d'ions. Dans certains cas le courant d'ions mesuré est très faible

(10^{-18} à 10^{-19} A, soit quelques ions par seconde) ; l'intégration du signal pendant 10 ou 40 secondes permet alors d'obtenir une bonne précision sur la mesure du nombre d'ions. La tension proportionnelle au courant d'ions est envoyée dans la voie Y d'un enregistreur XY.

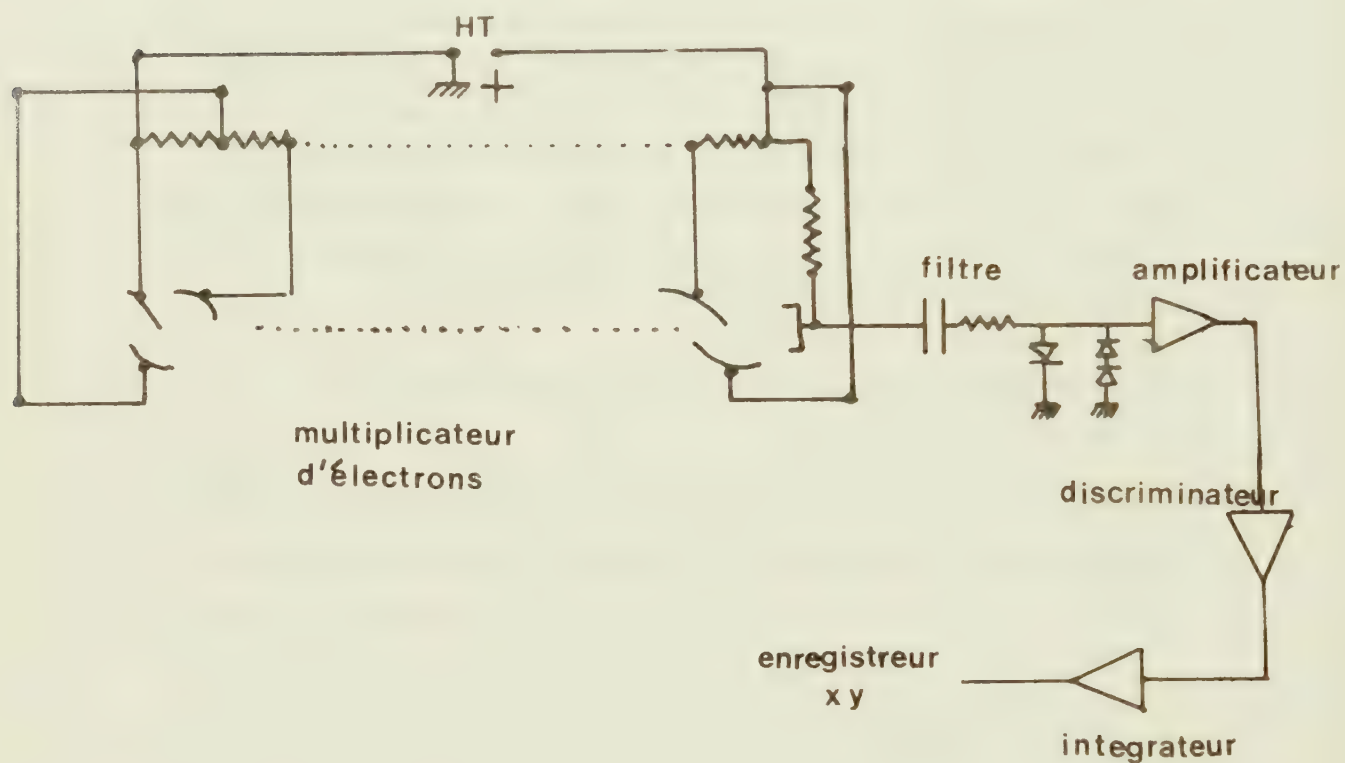


Figure VI.4
Mesure du courant d'ions

II. DETERMINATION DE L'ECHELLE DES DIFFERENCES D'ENERGIE

Nous voulons mesurer la différence ΔT entre l'énergie de translation T_0 de l'ion positif et l'énergie de translation T de l'ion négatif, différence qui, comme nous l'avons dit au chapitre précédent, nous permet d'établir le bilan d'énergie du processus de formation de l'ion négatif.

D'après la relation (28) donnée ci-dessus (§ I.3), la différence ΔH des champs magnétiques nécessaires pour collecter des ions de même masse mais d'énergie différente est une mesure de leur différence d'énergie. Comme nous le verrons plus loin, nous mesurons le courant d'ions négatifs en fonction de la variation ΔH du champ magnétique dans un petit domaine ; nous devons donc à partir de l'échelle en ΔH obtenue déterminer l'échelle des différences d'énergie qui nous intéresse.

II.1. Le zéro des différences d'énergie

Le zéro des différences d'énergie est situé sur l'échelle en champ magnétique à la valeur du champ nécessaire pour collecter les ions négatifs de même énergie que l'ion positif primaire.

Pour extraire et accélérer des ions négatifs hors de la source d'ions il faut changer le signe de l'ensemble des potentiels de la source. Si les potentiels sont inversés soigneusement, c'est-à-dire s'ils sont égaux en valeur absolue à ceux utilisés pour les ions positifs, les ions négatifs primaires doivent avoir la même énergie que les ions positifs. Cependant d'une part l'égalité des valeurs absolues des potentiels est réalisée à quelques dix-millièmes près ce qui peut conduire pour un potentiel d'accélération de 4000 V à des écarts d'énergie de plusieurs

électronvolts ; d'autre part, même dans le cas d'une égalité rigoureuse des valeurs absolues des potentiels, le potentiel extracteur positif ou négatif agira différemment sur les électrons et par conséquent les ions positifs et négatifs seront formés dans des régions de potentiel légèrement différent, ce qui entraîne des écarts d'énergie de quelques dixièmes d'électronvolt.

La détermination du zéro de l'échelle peut donc être obtenue à quelques électronvolts près seulement ; elle est néanmoins précieuse car elle nous permet d'interpréter sans ambiguïté le processus de formation des ions H^- secondaires demandant le moins d'énergie, par collision de H^+ avec l'hélium et l'argon. Les pics correspondants à ces processus permettent ensuite d'établir la valeur des différences d'énergie de tous les autres pics. Dans ces deux gaz nous verrons plus loin que le premier pic observé est dû à un processus de double collision. La mesure simultanée de ces premiers pics et du pic des ions négatifs primaires permet d'établir que les ions positifs d'hélium et d'argon sont formés dans leurs états fondamentaux et non dans un état excité ; en effet le premier état excité de l'ion est situé^(M16) dans l'hélium à 41 eV et dans l'argon à 13,4 eV de l'état fondamental de l'ion. Bien que l'état fondamental de l'ion argon soit en réalité dédoublé (les états $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ sont séparés de 0,2 eV), nous avons utilisé comme référence de l'échelle de différence d'énergie le premier pic de l'argon, beaucoup plus intense que celui de l'hélium. Cette différence d'énergie "origine" calculée à partir de la relation (27) et avec les potentiels d'ionisation de l'argon^(M16) vaut 17,4 ± 0,2 eV.

II.2. Graduation de l'échelle en unités d'énergie

Etant donné les faibles différences d'énergie mesurées par rapport à T_0 , la variation de H autour de sa valeur moyenne H_0 est faible et on a d'après la relation (28), en écrivant $V = T_0$:

$$\Delta T = \frac{2\Delta H}{H_0} T_0 \quad (31)$$

A l'aide de cette relation on calculera à quoi correspond sur l'échelle en ΔH l'unité d'énergie à partir des valeurs de H_0 , ΔH et T_0 .

Nous avons fréquemment vérifié ce résultat en mesurant la distance de deux pics sur deux enregistrements faits successivement pour des valeurs de la tension d'accélération différant de 20 ou 30 V. La constante de proportionnalité entre ΔH et ΔT obtenue par ces deux méthodes était identique à 1 % près, ce qui correspond à la précision de la mesure dans l'un et l'autre cas.

III. CONDUITE D'UNE EXPERIENCE

Pour étudier les processus de formation des ions H^- par collision de protons sur les atomes ou molécules d'un gaz cible nous devons mesurer le spectre d'énergie de translation T des ions H^- à différentes pressions de gaz cible, graduer l'échelle d'énergie et placer sur cette échelle la différence d'énergie "origine".

Pour obtenir un spectre d'énergie des ions H^- nous faisons varier le champ magnétique continument dans un petit domaine et nous enregistrons le courant d'ions en fonction de la valeur du champ. La vitesse de balayage du champ est réglable ; elle est choisie en fonction du

temps d'intégration utilisé pour la mesure du courant d'ions (par exemple pour un temps d'intégration de 10 secondes, 2 gauss* seront balayées en 2 heures). La variation du champ magnétique est mesurée à l'aide d'un gaussmètre différentiel dont la sonde (à effet Hall) est placée dans l'entrefer de l'aimant. Ce gaussmètre délivre une tension continue proportionnelle à la variation ΔH du champ magnétique ; cette tension est envoyée dans la voie X de l'enregistreur XY ; la valeur de ΔH est pointée à la main en différents points de l'abscisse X au cours de l'enregistrement. Une tension proportionnelle au courant d'ions est envoyée, comme nous l'avons indiqué plus haut, dans la voie Y de l'enregistreur. De tels spectres sont enregistrés plusieurs fois à différentes pressions du gaz cible dans la chambre de collision.

L'enregistrement successif des spectres obtenus pour les H^- formés par collision sur l'argon et sur le gaz cible permet de déterminer l'origine de l'échelle des différences d'énergie. La graduation de l'échelle est calculée à partir du pointage des valeurs de ΔH à l'aide de la relation (31) ; on contrôle la graduation obtenue par la méthode décrite plus haut en faisant varier la valeur de la haute tension d'accélération des protons au cours de deux enregistrements successifs.

Les chapitres suivants sont consacrés à la présentation et à la discussion des spectres ainsi obtenus pour les ions H^- formés par impact de protons sur différents gaz cibles.

* Soit pour $T_0 = 4000$ eV une variation d'énergie d'environ 40 V.

CHAPITRE VII

DOUBLE TRANSFERT DE CHARGE SUR LES GAZ RARES

L'énergie des états des atomes doublement ou simplement ionisés des gaz rares sont bien connus par spectroscopie optique (cf Moore^(M16)), aussi les résultats obtenus pour le double transfert de charge sur des atomes de gaz rare permettent-ils de discuter des processus observés et des règles de sélection applicables aux transitions électroniques impliquées.

I. RESULTATS EXPERIMENTAUX

D'après la relation (29), donnée dans le chapitre précédent, la résolution en énergie sera d'autant plus grande que l'énergie incidente est faible, toutes choses égales par ailleurs. Par contre la section efficace des processus observés diminue avec cette énergie dans la région d'énergie étudiée (cf chapitre V). Nous avons donc diminué l'énergie des protons afin d'augmenter la résolution mais nous avons dû nous limiter à une valeur minimum de 2 keV, valeur en-dessous de laquelle le nombre d'ions H^- devient trop faible pour être mesuré avec le système de détection dont nous disposons. Ceci est illustré sur la figure VII.1 où sont représentés les spectres d'énergie des ions H^- obtenus sur l'argon à deux énergies différentes des protons et pour la même pression de gaz cible ; malgré l'égalité des pressions, les intensités relatives des pics dans chaque spectre ne sont pas identiques, ce qui reflète l'évolution différente de la section efficace de chaque processus en fonction de l'énergie incidente. Les spectres d'énergie des ions H^- obtenus dans les conditions de résolution maximum ($T_0 = 2$ keV) sur les atomes cibles de krypton et de xénon sont représentés sur les figures VII.2 et 3.

Avec les atomes cibles d'hélium et de néon les processus de formation des ions H^- sont très endothermiques et par conséquent les sections efficaces sont faibles (cf. Chapitre V). Nous avons donc mesuré les spectres d'énergie pour une énergie des protons incidents égale à 4 keV même dans ces conditions le processus très endothermique de double transfert de charge (type I) n'a pu être observé. Le spectre obtenu sur l'hélium est représenté sur la figure VII.4, un spectre analogue a été observé sur le néon.

Le pic C des spectres de l'argon et du krypton et les pics B et C du spectre du xénon sont dûs à des processus de double transfert de charge (type I). Le pic A de tous les spectres correspond à un processus de double collision (type II). La hauteur des pics D des spectres de l'argon et du xénon a, en fonction de la pression, une variation intermédiaire entre celles des pics correspondants aux processus de simple et de double collision ; ils doivent donc correspondre à la superposition de processus des deux types. Enfin les pics B des spectres de l'hélium, du néon, de l'argon et du krypton sont dûs à un processus de double collision ; nous verrons plus loin que, d'après les pertes d'énergie mesurées pour ces pics, il s'agit d'un processus particulier différent des processus de type II.

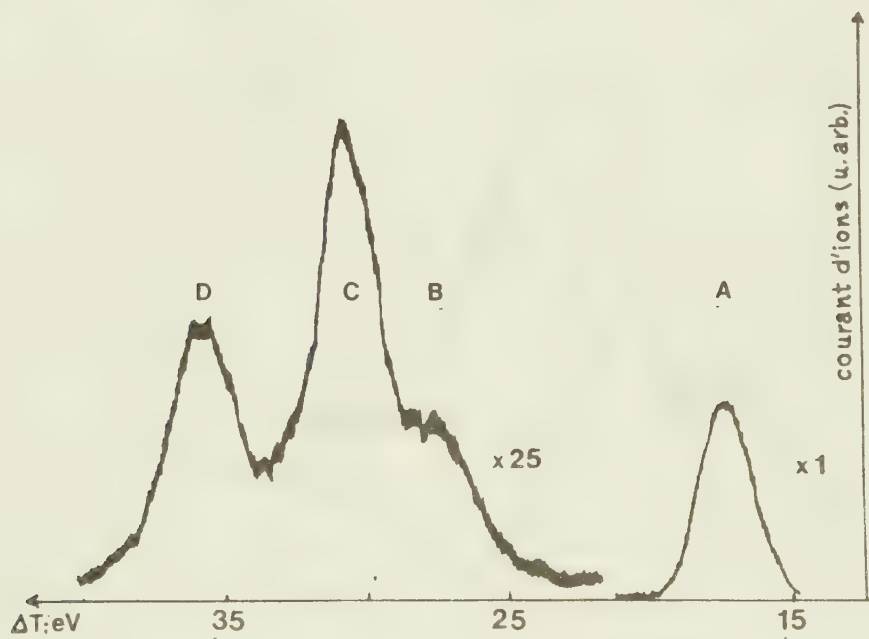
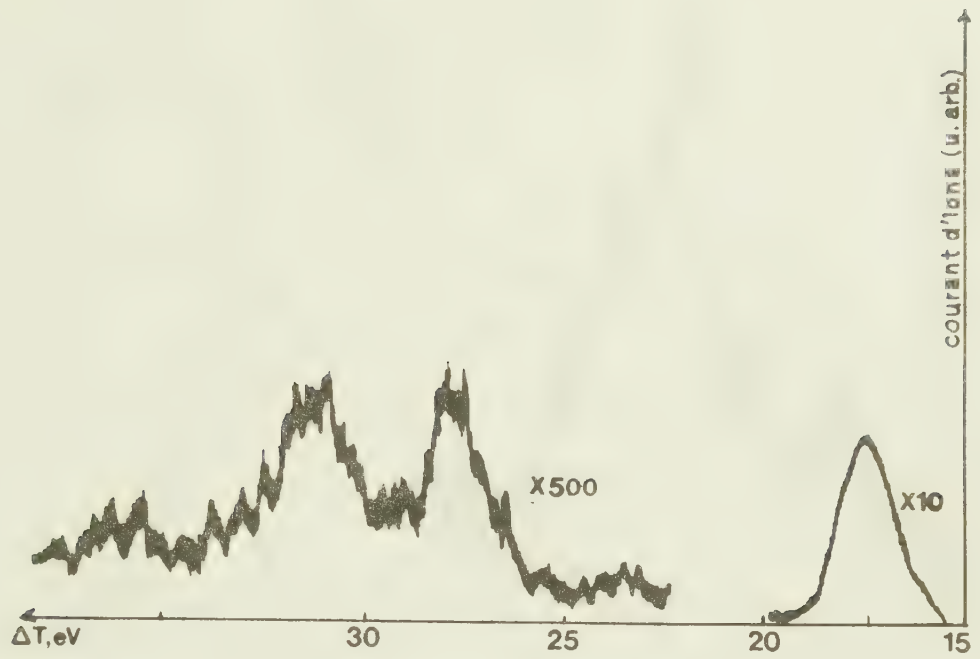


Figure VII.1

Spectres d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons sur l'argon- courbe du haut :

$T_0 = 2$ keV - courbe du bas : $T_0 = 4$ keV.

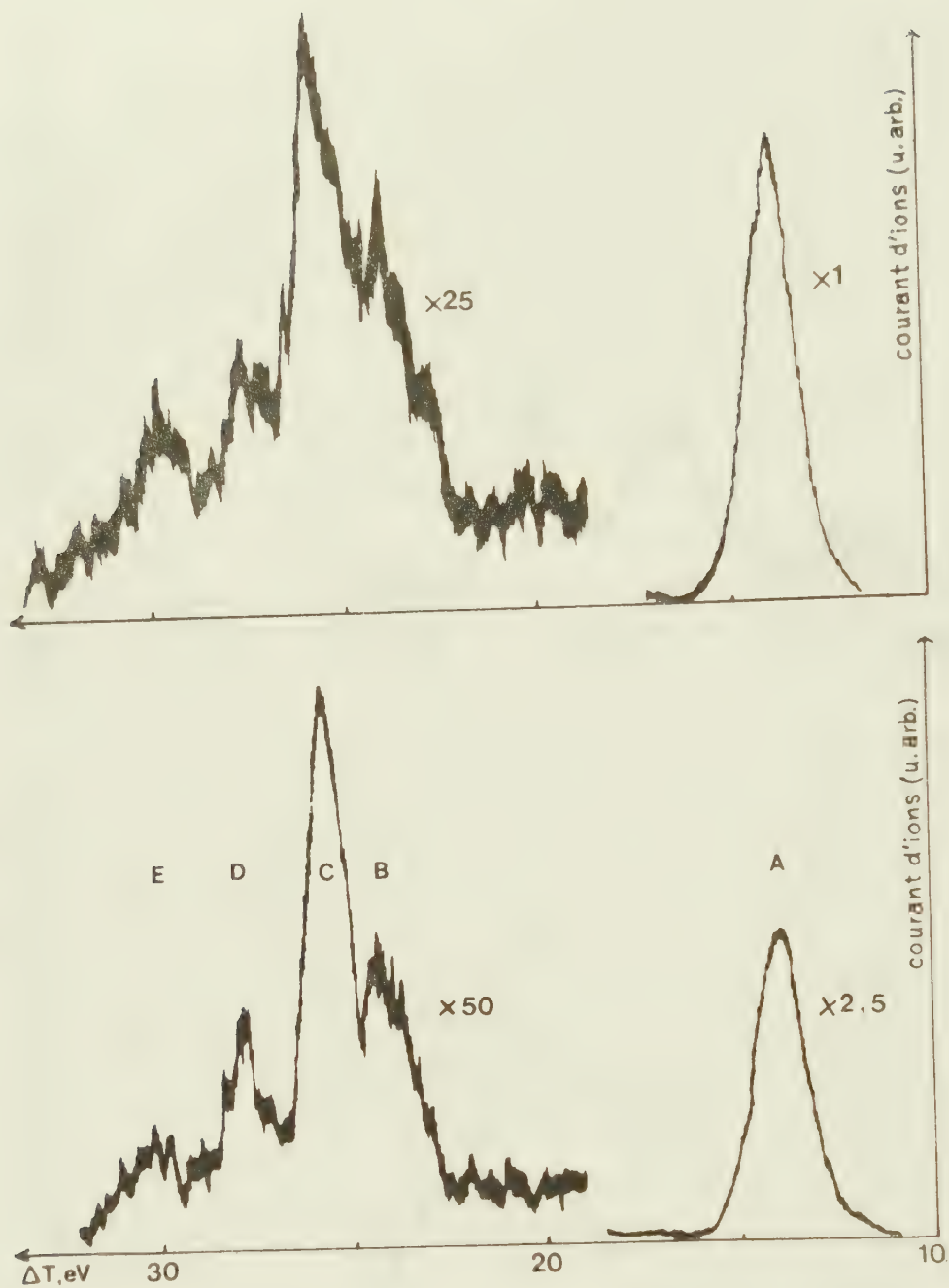


Figure VII.2

Spectres d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons ($T_0 = 2$ keV) sur le krypton - courbe du haut : pression élevée - courbe du bas : pression faible

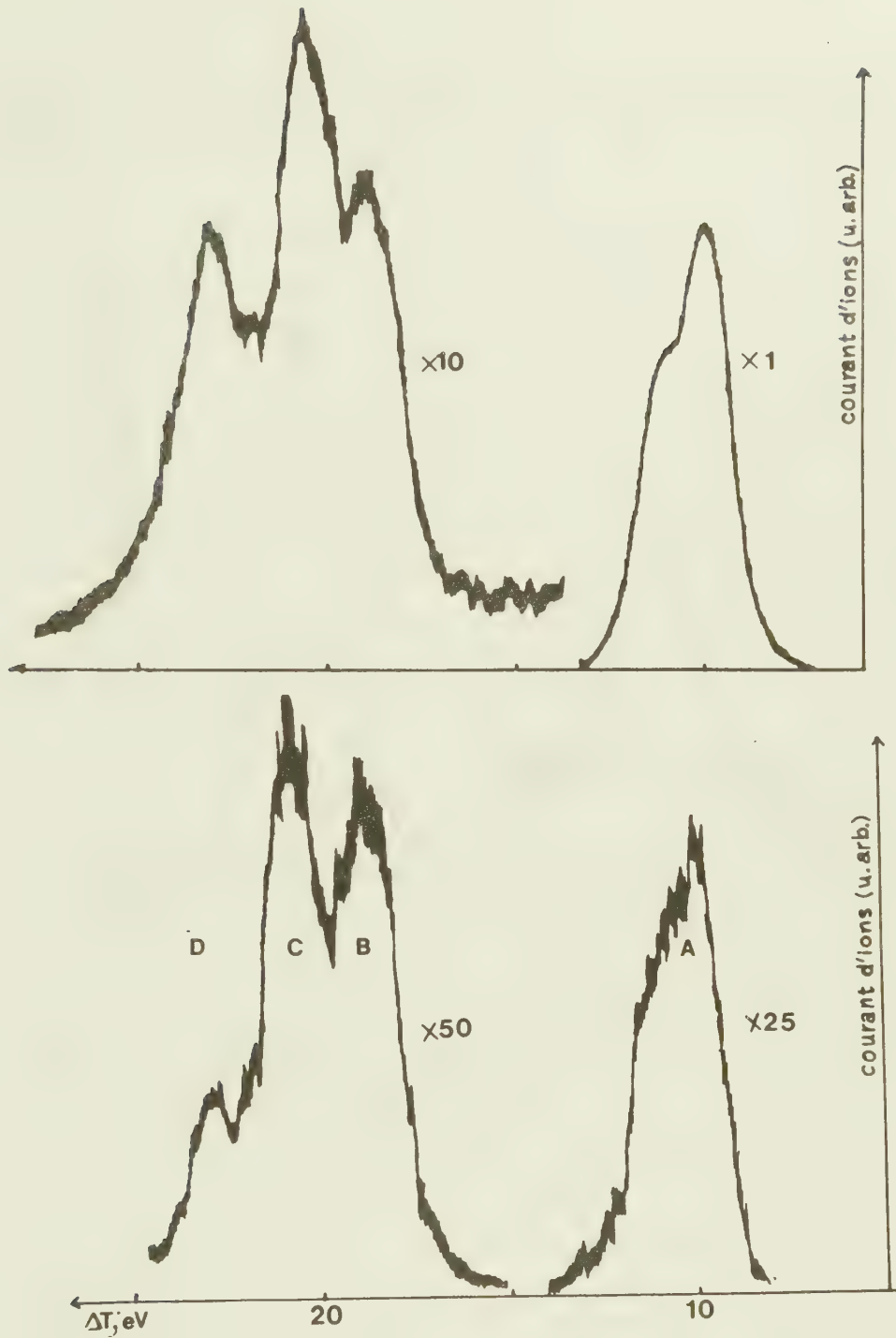


Figure VII.3

Spectres d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons ($T_0 = 2 \text{ keV}$) sur le xénon - courbe du haut : pression élevée - courbe du bas : pression faible

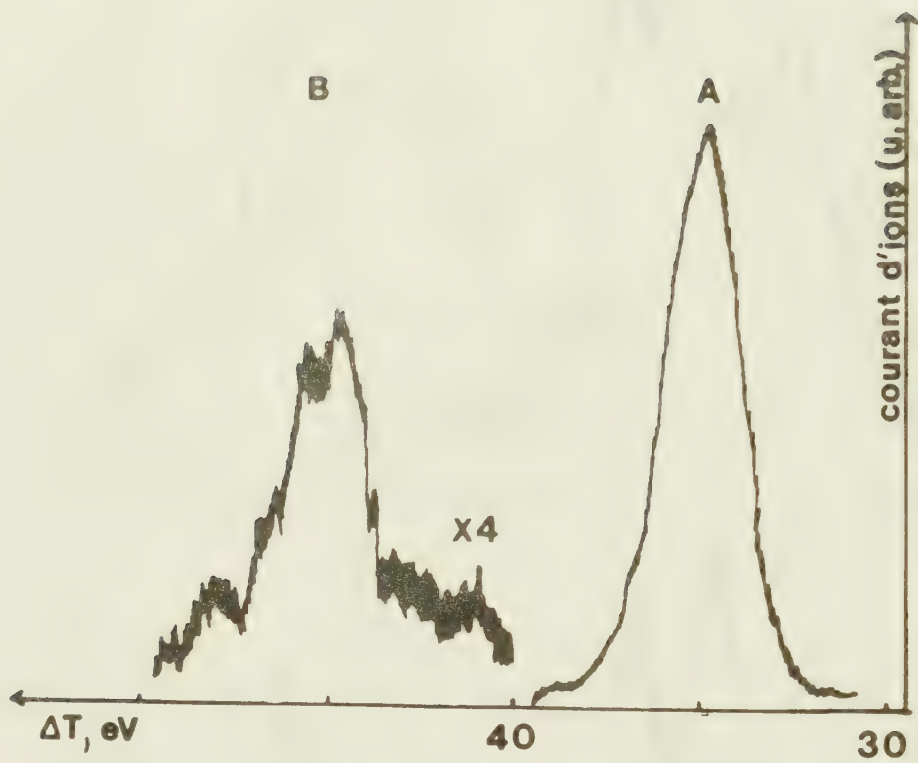


Figure VII.4

Spectre d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons ($T_0 = 4 \text{ keV}$) sur l'hélium.

II. PROCESSUS DE DOUBLE TRANSFERT DE CHARGE ET REGLE DE CONSERVATION DU SPIN TOTAL

A priori la règle de conservation du spin électronique total du système -projectile + cible- doit être stricte, au moins quand la diffusion se fait à angle nul^{*}, tant que le couplage spin-orbite est négligeable ce qui est vrai pour les cibles composées d'atomes légers. L'ion H^+ n'a pas de spin électronique et le spin de l'ion H^- dans son état fondamental est nul ; la règle de conservation du spin total conduit donc à la règle de conservation du spin de la cible. Quand la cible est un gaz rare, l'état initial de la cible est un état de spin nul et par conséquent les processus de double transfert de charge permis sont ceux dans lesquels l'ion doublement chargé est formé dans un état de spin nul. La comparaison des valeurs de I^{++} déduites des pertes d'énergie mesurées par la relation (26) avec les valeurs spectroscopiques de I^{++} (cf tableau VII.1) montrent que tel est bien le cas dans les processus de double transfert de charge observés dans l'argon et le krypton mais que pour la cible la plus lourde -le xénon- on observe, outre les processus conservant le spin, un processus de double transfert de charge avec transition singulet-triplet.

*

Pour des angles de diffusion non nuls Aberth et Lorents^(A7) ont observé une transition violant cette règle de conservation du spin dans les collisions inélastiques $Li^+ + O_2$.

Tableau VII.1

 I^{++} en eV

cible	Etat de l'ion double	Xe (n=5)			Kr (n=4)			Ar (n=4)		
		(a) val. spect.	mesure	pic	(a) val. spect.	mesure	pic	val.(a) spect.	mesure	pic
np ⁴	3P ₂	33,4	33,4±0,5	B	38,6	-		43,4	-	
	1P ₁	34,6	-		39,2	-		43,5	-	
	3P ₀	34,4	-		39,3	-		43,6	-	
	1D ₂	35,5	35,0±0,5	C	40,4	40,3±0,5	C	45,1	45,5±0,5	C
	1S ₀	38,0	37,5±1,0	D	42,6	42,3±1,0	D	47,5	-	

(a) réf. M16

III. PROCESSUS DE DOUBLE COLLISION : DEUX TRANSFERTS DE CHARGE SUCCESSIFS

Les sommes $I^+ + I'^+$ déduites par la relation (27) des spectres d'énergie mesurées pour les pics correspondants à ces processus sont comparées dans le tableau VII.2 aux valeurs calculées à l'aide des valeurs spectroscopiques des I^+ . Nous avons déjà indiqué dans le chapitre précédent que la mesure absolue de la perte d'énergie correspondant au premier processus de double collision dans l'hélium et dans l'argon a permis d'établir que, dans ce premier processus, les ions formés au cours des deux transferts de charge successifs sont dans leur état fondamental. Les résultats obtenus (cf tableau VII.2) montrent que, de même, les ions formés dans le néon, le krypton ou le xénon sont dans leur état fondamental. Le

dédoublément de cet état en deux sous-niveaux ($^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$) n'est généralement pas décelable dans nos expériences sauf pour le xénon où les deux sous-niveaux sont le plus séparés et où leur existence se traduit dans les spectres à haute résolution ($T_0 = 2$ et 3 keV) par un épaulement sur le premier pic (cf Fig. VII.3 et tableau VII.2).

Tableau VII.2



cible		Xe		Kr		Ar		Ne	
Etats des ions		$(I^+ + I'^+) \text{ eV}$		$(I^+ + I'^+) \text{ eV}$		$(I^+ + I'^+) \text{ eV}$		$(I^+ + I'^+) \text{ eV}$	
1 ^{er} ion	2 ^e ion	Valeur spect. (a)	mesure (b)	Valeur spect. (a)	mesure	Valeur spect. (a)	mesure	Valeur spect. (a)	mesure
$^2P_{3/2}$	$^2P_{3/2}$	24,3	24,4 $\pm$ 0,5	28,0	28,3 $\pm$ 0,5	31,6	31,8 $\pm$ 0,2	43,2	42,9 $\pm$ 0,5
$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	25,6	25,4 $\pm$ 0,5	28,7		31,8		43,4	
$^2P_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	26,9	?	29,4		32,0		43,6	
2P	?	?	37,5 $\pm$ 1	?	45 $\pm$ 1,0	?	50,5 $\pm$ 1	—	—

(a) cf référence M 16

(b) les deux valeurs de $I^+ + I'^+$ sont observées à

$T_0 = 2$ keV et 3 keV, à $T_0 = 4$ keV la résolution est insuffisante.

Le second processus de type II observé dans l'argon, le krypton et le xénon correspond à la formation d'un des ions dans son état fondamental et de l'autre dans un état excité. La règle de conservation du spin est valable ici comme dans les processus de double transfert de charge pour les atomes légers ; l'ion argon ou krypton excité doit donc être dans un état doublet. Le nombre d'états possibles est grand mais on peut remarquer que les valeurs de I^+ obtenues sont proches de la valeur moyenne des énergies des états doublet de la configuration $\dots np^4$ nd comme si la règle de sélection applicable était $\Delta n = 0$, $\Delta l = 1$; dans ce cas les valeurs de $I^+ + I^+$ calculées à partir des valeurs spectroscopiques sont égales à 49,9 eV dans l'argon et 44,6 eV dans le krypton en bon accord avec les valeurs expérimentales. Dans le xénon, d'une part la règle de conservation du spin peut ne pas être stricte et d'autre part l'énergie de tous les termes du multiplet $\dots 5p^4 5d$ n'est pas connue ; il est donc impossible de vérifier si la même interprétation peut être valable.

IV. PROCESSUS DE DOUBLE COLLISION : DETECTION D'UNE TRANSITION RADIATIVE

Nous avons indiqué plus haut que, d'après leur comportement en fonction de la pression du gaz cible dans la chambre de collision, les pics B des spectres de l'hélium, du néon, de l'argon, et du krypton sont dûs à un processus de double collision. Mais pour les premiers de ces gaz aucun état excité de l'ion n'existe, qui puisse permettre d'interpréter la formation des ions H^- par un processus comprenant deux transferts de charge successifs dans lesquels l'ion positif serait formé une fois dans son état fondamental et une fois dans un état excité. Par ailleurs la différence entre l'énergie des ions H^- formés par ce

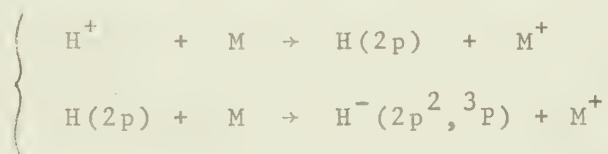
processus et par le premier processus de double collision (pic A) est la même quel que soit l'atome cible. Ces deux observations nous conduisent à conclure que la différence entre le processus responsable de la formation du pic B et celui responsable de la formation du pic A est liée non à l'atome cible mais au projectile.

Tableau VII.3

Différences d'énergie entre les pics A et B des spectres de l'hélium, du néon, de l'argon et du krypton

Cible	He	Ne	Ar	Kr
différence d'énergie (eV)	10,1 ± 0,7	10,4 ± 0,5	10,3 ± 0,3	10,2 ± 0,3

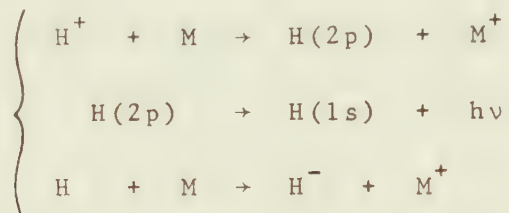
Le premier processus possible serait un processus de type II où les ions positifs seraient formés dans leur état fondamental mais où l'ion H^- serait dans un état excité :



Dans ce schéma H^- serait formé dans son premier état métastable dont nous avons déjà parlé dans le chapitre V ; nous avons indiqué alors que la durée de vie de cet état est telle qu'il est improbable que nous collections des ions H^- dans cet état. Par ailleurs la différence entre l'énergie de ce processus et celle du processus dans lequel H^- est formé dans son état fondamental est de 10,9 eV valeur supérieure à celle de la différence d'énergie mesurée entre les pics A et B (cf tableau VII.3). Enfin au cours de la première collision un atome d'hydrogène excité est formé qui parcourt pendant un temps égal à sa durée de vie moyenne une distance de 1,5 mm alors que le parcours total dans la chambre de collision est de 50 mm,

les atomes H excités formés au cours de la première collision seront donc pour la plupart retournés à leur état fondamental avant la seconde collision.

Le processus responsable de la formation des ions H^- du pic B est alors :



Dans ce cas la différence entre les énergies des ions H^- formés par ce processus et par le processus où dans la première collision l'atome d'hydrogène est formé dans son état fondamental est égale à l'énergie du photon Lyman α soit 10,2 eV en bon accord avec les différences d'énergie mesurées entre les pics A et B des différents spectres (cf tableau VII.3) ce qui confirme cette interprétation. Remarquons que le même processus a été observé avec la molécule d'hydrogène comme cible^(F8).

L'observation d'ions H^- formés par ce processus représente l'observation d'une transition radiative sans détection du photon émis. La comparaison des pics A et B permet de déterminer le rapport des probabilités de neutralisation du proton dans son état excité et dans son état fondamental (Durup et al^(D12)).

Pour l'interprétation des résultats obtenus sur d'autres cibles la conclusion importante déduite des résultats obtenus ici est que, dans le cas de cibles légères, la règle de conservation du spin est une règle stricte pour les processus de double transfert de charge observés à angle de diffusion nul. Nous allons voir dans le chapitre suivant que cette règle est confirmée par les résultats obtenus avec des cibles constituées de molécules diatomiques.

CHAPITRE VIII

DOUBLE TRANSFERT DE CHARGE SUR O_2 , N_2 ET NO

Pour attribuer les énergies mesurées des états de la molécule doublement ionisée à des états donnés de l'ion, il est nécessaire d'établir des règles de sélection pour les transitions électroniques qui se produisent au cours du double transfert de charge. L'étude du double transfert de charge entre les protons et les molécules diatomiques O_2 , N_2 et NO va nous permettre de vérifier la validité de la règle de conservation du spin déjà établie quand la cible est un gaz rare léger et de discuter de règles de sélection sur la symétrie des états moléculaires ; nous disposons, en effet, pour ces trois molécules, de données semi-empiriques ou expérimentales sur les états des ions doublement chargés.

I. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres de perte d'énergie des ions H^+ formés par collision de protons de 4 keV sur les molécules de O_2 , N_2 et NO à deux pressions différentes du gaz cible dans la chambre de collision sont représentés sur les figures VIII.1, 2 et 3. Les caractéristiques des spectres obtenus sur les trois cibles sont différentes, ce qui reflète les différences entre les états des ions des trois molécules.

Le pic D et l'épaule E du spectre de O_2 , le pic à deux têtes (B,C) de celui de N_2 et les pics D et F séparés par la bosse E de celui de NO sont dûs à des processus de double transfert de charge tandis que les pics bien résolus A, B et C du spectre de O_2 , le large pic A de celui de N_2 et les trois pics A, B et C de celui de NO sont dûs à des processus de double collision.

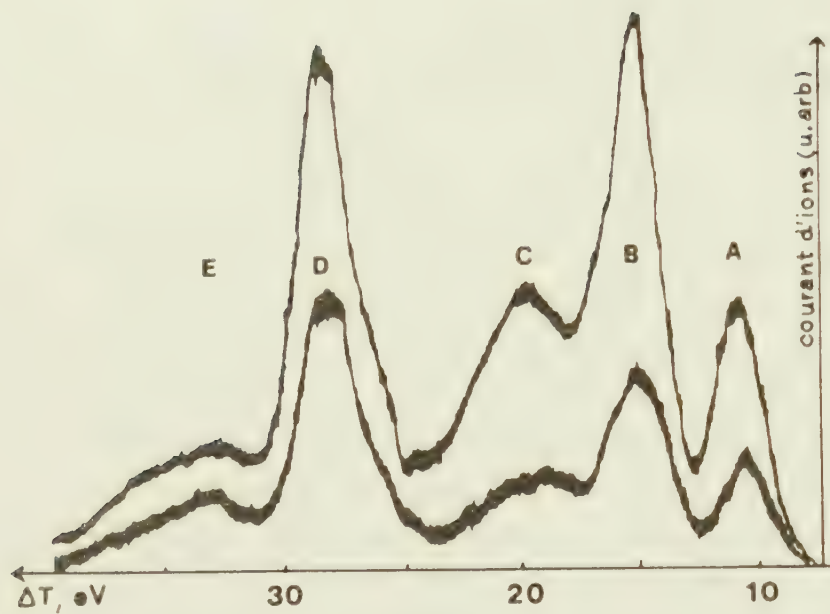


Figure VIII.1
Spectres d'énergie de
translation des ions
 H^- formés par colli-
sion de protons
($T_0 = 4$ keV) sur O_2

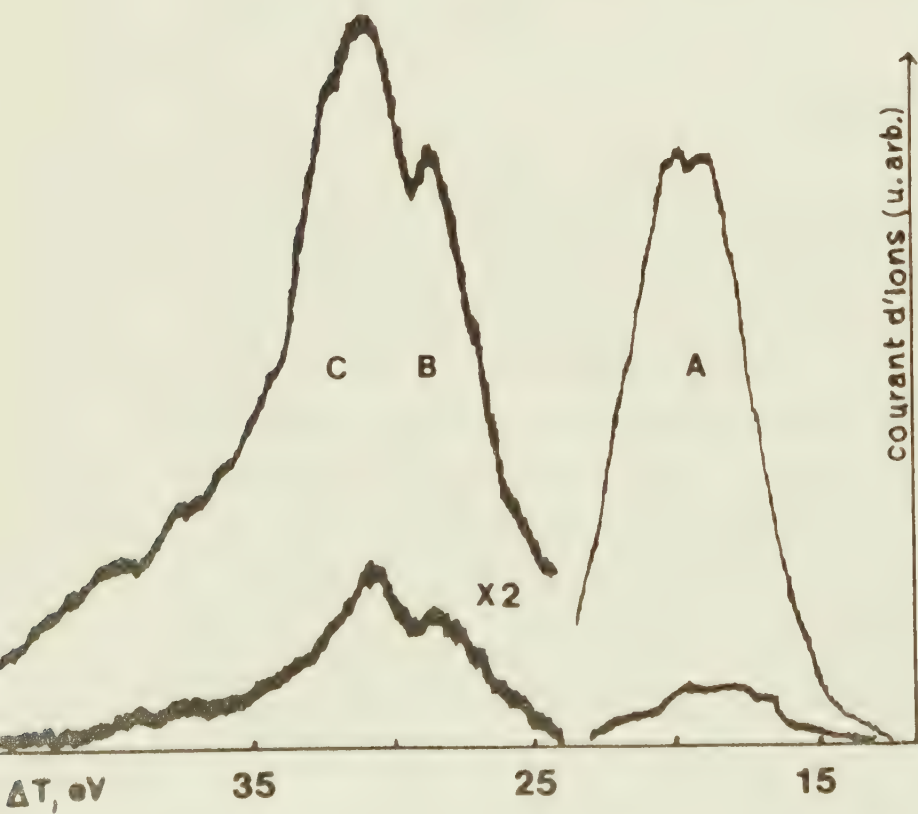


Figure VIII.2
Spectres d'énergie de
translation des ions
 H^- formés par colli-
sion de protons
($T_0 = 4$ keV) sur N_2

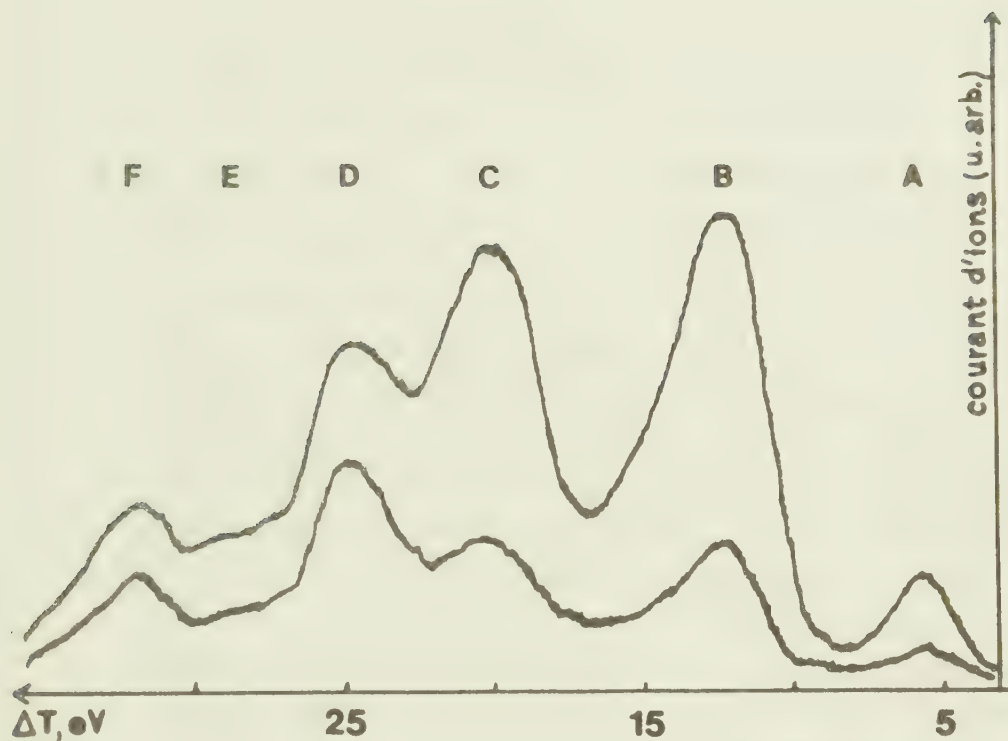


Figure VIII.3

Spectres d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons ($T_0 = 4 \text{ keV}$) sur NO

II. REGLES DE SELECTION

Nous allons avant de discuter des résultats obtenus examiner quelles peuvent être les règles de sélection applicables aux processus de double transfert de charge dans les molécules diatomiques. La première de ces règles est la règle de conservation du spin de la cible qui, nous l'avons vu, est strictement valable pour les gaz rares légers et qu'il semble légitime d'étendre au cas de molécules formées d'atomes légers pour lesquelles le couplage spin-orbite est faible.

Les autres règles de sélection portent sur la symétrie des états de l'ensemble cible + projectile. En effet si l'ensemble cible + projectile conserve au cours de la collision des éléments de symétrie, les propriétés de

symétrie de la fonction d'onde totale par rapport à ces éléments devront être conservées ; les ions H^+ et H^- sont dans des états totalement symétriques ; nous obtiendrons donc des règles de sélection entre les états de la molécule neutre et de la molécule doublement ionisée. Initialement la fonction d'onde totale est le produit de la fonction d'onde électronique* de la molécule par la fonction de l'onde plane associée aux protons ; après la collision la fonction d'onde totale est le produit de la fonction d'onde électronique de l'ion moléculaire par la fonction de l'onde divergente associée aux ions H^- diffusés et par la fonction d'onde électronique de H^- . Pour une diffusion à angle nul, l'axe internucléaire de la molécule et la direction du vecteur de l'onde incidente définissent un plan qui est plan de symétrie pour l'ensemble ; par rapport à ce plan l'onde incidente, l'onde diffusée et la fonction d'onde électronique de H^- sont totalement symétriques ; les deux fonctions d'onde moléculaire devront donc avoir la même symétrie par rapport à ce plan ce qui interdit les transitions entre états symétriques (+) et antisymétriques (-). Pour les états Π , Δ ceci n'introduit pas de règle de sélection puisqu'une des composantes de l'état aura toujours la symétrie convenable ; par contre cette interdiction conduit à une règle de sélection stricte pour les transitions entre états Σ : les transitions $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ sont interdites quelle que soit l'orientation de la molécule pour un angle de diffusion nul. Pour un angle de diffusion quelconque cette règle est encore valable si l'axe internucléaire de la molécule est dans le plan de diffusion ; mais pour une orientation quelconque de la molécule notre raisonnement ne permet pas d'aboutir à une conclusion. Durup^(D13) a démontré que la section efficace de diffusion est proportionnelle au carré du sinus de l'angle

* Nous négligeons l'influence que peut avoir la rotation de la molécule, qui est traitée dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

de diffusion pour de petits angles de diffusion et quand la transition électronique dans la molécule cible est entre des états Σ^+ et Σ^- . Ce résultat confirme ce que nous venons d'établir dans le cas de la diffusion à angle nul. Pour les molécules diatomiques homonucléaires et pour une diffusion à angle nul il existe une orientation de la molécule pour laquelle le système a un second plan de symétrie si l'axe de la molécule est perpendiculaire à la direction du vecteur d'onde. Le plan de symétrie de la molécule perpendiculaire à son axe internucléaire est plan de symétrie de l'ensemble; pour cette orientation d'autres règles de sélection s'ajoutent à la précédente mais ces règles sont approchées puisque la molécule est orientée de façon aléatoire. Les transitions interdites dans ce cas sont données dans le tableau VIII.1. Nous avons utilisé ici un raisonnement analogue à celui appliqué par Goddard et al^(G4) et Cartwright et al^(C4) au cas des collisions électrons-molécules (avec excitation de la cible) pour lequel ces auteurs ont trouvé en particulier une interdiction stricte des transitions $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ quand l'angle de diffusion est nul.

Tableau VIII.1

Transitions interdites (+) quand l'axe de la molécule est perpendiculaire au vecteur d'onde (diffusion à angle nul)

Etats →	Σ_g^+	Σ_g^-	Π_g	Δ_g	Σ_u^+	Σ_u^-	Π_u	Δ_u
Σ_g^+		+	+		+	+		+
Σ_g^-	+		+		+	+		+
Π_g	+	+		+			+	
Δ_g			+		+	+		
Σ_u^+	+	+		+		+	+	
Σ_u^-	+	+		+	+		+	
Π_u			+		+	+		+
Δ_u	+	+		+			+	

Tableau VIII.2

Double transfert de charge dans O_2 , N_2 , NO

Cible	Etats de M ⁺⁺	Calculs (a)	Ce travail	I ⁺⁺ , eV	Spectroscopie des			
				Impact électron. (b)	électrons Auger (c)	(d)	(e)	
O ₂ $\tilde{X} \ 3 \Sigma_g^-$	$\tilde{X} \ 1 \Sigma_g^+$	35,5	43,0 ± 0,5	36,3 ± 5	37,4			
	$\tilde{A} \ 3 \Sigma_u^+$	39,6						
	$\tilde{B} \ 3 \Pi_g$	42,15						
	$\tilde{B}' \ 3 \Sigma_u^-$	42,5						
	$\tilde{a} \ 1 \Sigma_u^-$	42,9	48,0 ± 1,0					
	$\tilde{a} \ 1 \Pi_g$	43,7						
	$\tilde{w} \ 1 \Delta_u$	43,6						
	$\tilde{C} \ 3 \Pi_u$	48,4						
N ₂ $\tilde{X} \ 1 \Sigma_g^+$	$\tilde{X} \ 3 \Pi_u$	42,6	43,1 ± 0,5	42,7 ± 0,1	42,9	42,7	43,3	
	$\tilde{a} \ 1 \Sigma_g^+$	42,7		43,8 ± 0,1				
	$3 \Sigma_g^-$	43,8						
	$\tilde{b} \ 1 \Pi_u$	44,0	45,2 ± 0,5			46,2		
	$\tilde{A} \ 3 \Sigma_u^+$	-						
	$\tilde{A}' \ 3 \Pi_g$	46,1					47,2	
	NO $\tilde{X} \ 2 \Pi$	$\tilde{X} \ 2 \Sigma^+$	38,1	39,3 ± 0,5	39,8 ± 0,3	35,7 34,7		
$\tilde{A} \ 2 \Pi$		38,7	40,1					
$\tilde{B} \ 2 \Sigma^+$		42,9	42,4 ± 1,0					
$\tilde{C} \ 2 \Sigma^+$								
$\tilde{D} \ 2 \Pi$								
			47,2 ± 0,5		↑ [N] ↑ [O]			

Les résultats obtenus pour le double transfert de charge sur la molécule d'oxygène confirment, comme nous allons le voir, la validité des deux règles de sélection strictes, celle sur la conservation du spin et celle sur l'interdiction des transitions entre états Σ^+ et Σ^- .

III. PROCESSUS DE DOUBLE TRANSFERT DE CHARGE

Les états des ions doublement chargés des trois molécules étudiées peuvent être construits à partir des configurations électroniques obtenues en enlevant deux électrons aux orbitales moléculaires externes de la configuration électronique de la molécule neutre ; pour ces trois molécules l'énergie de ces états a été calculée par Hurley (H20). Les valeurs I^{++} mesurées pour les états des ions doublement chargés qui sont atteints lors des processus de double transfert de charge sont données dans le tableau VIII.2 avec la liste des états et leurs énergies calculées par Hurley (H20) et avec des valeurs de I^{++} mesurées dans d'autres expériences.

Les valeurs de I^{++} que nous mesurons sont les potentiels d'ionisation verticaux ou des valeurs légèrement inférieures à ces potentiels si la courbe de potentiel de l'état ionique atteint est une courbe fortement répulsive comme dans le cas du double transfert de charge sur la molécule H_2 (Fournier et al (F8)). Les valeurs théoriques de I^{++} sont également les valeurs des potentiels d'ionisation verticaux.

.../...

(a) Hurley (H20) (b) Dorman et Morrison (D7) (c) Moddeman et al (M13) ; dans le cas de NO des valeurs de I^{++} sont déterminées à partir des spectres d'électrons Auger de N et de O. Moddeman et al indiquent que les pics auxquels correspondent les valeurs de I^{++} égales à 35,7 et 34,7 eV peuvent être dus à une excitation monopolaire et non à une transition Auger normale. Si tel est le cas, la première valeur de I^{++} mesurée par ces auteurs serait égale à 40,1 eV en bon accord avec notre résultat. (d) Siegbahn et al (S9) (e) Stalherm et al (S16).

Les calculs de Hurley^(H20) indiquent que les premiers états de l'ion O_2^{++} sont séparés de plusieurs électrons-volts (cf tableau VIII.2) et par conséquent les résultats obtenus pour le double transfert de charge sur l'oxygène nous offrent la possibilité de vérifier la validité des règles de sélection. L'état fondamental de O_2 est un état ${}^3\Sigma_g^-$; en vertu de la règle de conservation du spin, l'ion O_2^{++} doit être formé dans ses états triplets tandis que la règle sur la symétrie exclut sa formation dans des états Σ^+ . Ainsi la formation de O_2^{++} dans son état fondamental ${}^1\Sigma_g^+$ est interdit par la règle de conservation du spin. Effectivement nous n'observons pas de pic qui puisse être attribué au processus de double transfert de charge avec formation de O_2^{++} dans cet état ; certes si un tel pic était présent il serait masqué par le pic C (dû à un processus de double collision) ; l'examen des spectres enregistrés aux plus basses pressions du gaz cible permet cependant de conclure que si le pic dû à l'état ${}^1\Sigma_g^+$ est présent il est inférieur à 5 % du pic dû à la formation de O_2^{++} dans ses états triplets (pic D). Une confirmation du fait que O_2^{++} n'est pas formé dans son état fondamental est fournie par la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par impact d'électrons^(D7) et par spectroscopie d'électrons Auger^(M13) ; dans ces deux expériences il n'y a pas d'obstacle à la formation de O_2^{++} dans son état fondamental singulet et les valeurs de I^{++} obtenues sont très inférieures à celle que nous avons mesurée (cf tableau VIII.2).

Le pic D (cf fig. VIII.1) peut correspondre à la formation de O_2^{++} dans les états $\tilde{A} {}^3\Sigma_u^+$, $\tilde{B} {}^3\Pi_g$ ou $\tilde{B}' {}^3\Sigma_u^-$; mais la transition vers l'état $\tilde{A} {}^3\Sigma_u^+$ est strictement interdite d'après la règle de symétrie alors que les transitions vers les deux autres états sont permises sauf pour une orientation de la molécule (cf tableau VIII.1) ; effectivement on voit sur le tableau VIII.2 que la valeur mesurée de I^{++} (correspondant au pic D) est supérieure de 3,5 eV à celle calculée pour l'état $\tilde{A} {}^3\Sigma_u^+$ alors qu'elle

est distante de moins d' 1 eV des valeurs calculées pour les états $\tilde{B}^3\Pi_g$ et $B'^3\Sigma_u^-$. Ceci conduit à attribuer le pic D au processus de double transfert de charge où O_2^{++} est formé dans ces deux derniers états et confirme la validité de la règle de sélection sur la symétrie des états.

Enfin le pic E (cf fig. VIII.1) peut être attribué au processus dans lequel O_2^{++} est formé dans l'état $\tilde{C}^3\Pi_u$ en parfait accord avec les règles de sélection.

Les états de l'ion N_2^{++} sont, eux, très proches les uns des autres ; nos résultats pour N_2 ne peuvent donc nous permettre de prouver la validité d'une règle de sélection ; au contraire nous pouvons interpréter les résultats obtenus à l'aide des règles de sélection établies précédemment. L'état fondamental de la molécule N_2 est $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$; d'après la règle de conservation du spin N_2^{++} doit être formé dans des états singulets. Les premiers états singulets de N_2^{++} sont les états $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ et $\tilde{b}^1\Pi_u$ qui sont accessibles, d'après les règles sur la symétrie des états, à partir de l'état fondamental $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$. Par conséquent nous attribuons le pic B du spectre au processus où N_2^{++} est formé dans l'état $\tilde{a}^1\Sigma_g^+$ et le pic C à celui où N_2^{++} est formé dans l'état $\tilde{b}^1\Pi_u$ (cf tableau VIII.2).

L'état fondamental de la molécule NO est $\tilde{X}^2\Pi$: d'après la règle de conservation du spin nous devons donc observer la formation de NO^{++} dans ses états doublets. D'après la seule règle de sélection sur la symétrie des états valable pour une molécule hétéronucléaire (interdiction des transitions $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$) nous voyons que tous les états connus de l'ion double sont accessibles à partir de l'état fondamental de la molécule. Les deux premiers états doublet de NO^{++} sont distants de 0,6 eV d'après les calculs de Hurley^(H20), nous ne pouvons donc espérer les séparer et les processus où NO^{++} est formé dans ces états $\tilde{X}^2\Sigma^+$ et $\tilde{A}^2\Pi$ doivent correspondre au pic D (cf fig. VIII.3); la bosse E doit être due au processus conduisant à la formation de NO^{++} dans l'état $\tilde{B}^2\Sigma^+$.

Les états doublets supérieurs de NO^{++} n'ont pas été calculés par Hurley mais le pic F doit correspondre à un processus où NO^{++} est formé dans un état supérieur. La configuration électronique de NO est :



Les premiers états doublet de NO^{++} sont donc :

$\tilde{\text{X}}^2\Sigma^+$ (un électron arraché de l'orbitale 2π et un second de l'orbitale 5σ)

$\tilde{\text{A}}^2\Pi$ (un électron arraché de l'orbitale 2π et un second de l'orbitale 1π)

$\tilde{\text{B}}^2\Sigma^+$ (un électron arraché de l'orbitale 2π et un second de l'orbitale 4σ)

$\tilde{\text{D}}^2\Pi$ (deux électrons arrachés de l'orbitale 5σ)

$\tilde{\text{C}}^2\Sigma^+$ (un électron arraché de l'orbitale 1π et un second de l'orbitale 5σ).

Dans N_2^+ isoélectronique de NO^{++} , les deux derniers états sont distants de 1,5 eV ; il semble raisonnable d'attribuer le pic F aux processus où NO^{++} est formé dans l'état $\tilde{\text{D}}^2\Pi$ et/ou dans l'état $\tilde{\text{C}}^2\Sigma^+$.

Les énergies mesurées pour des états des molécules doublement ionisées nous fournissent un moyen de vérifier si les séparations en énergie des états d'espèces isoélectroniques sont similaires même si ces espèces sont l'une neutre et l'autre deux fois chargée. Les séparations en énergie des états des séries isoélectroniques $\text{N}_2-\text{NO}^+-\text{O}_2^{++}$ et $\text{CN}-\text{N}_2^+-\text{NO}^{++}$ sont données dans les tableaux VIII.3 et 4. La comparaison de ces séparations montrent qu'elles sont effectivement semblables dans ces séries isoélectroniques.

Tableau VIII.3
Série isoélectronique N_2 , NO^+ , O_2^{++}

Etat \ Molécule	Energie des états par rapport à celle de l'état $\tilde{B}^3\Pi_g$ (eV)		
	N_2 (a)	NO^+ (a)	O_2^{++} (b)
$\tilde{X}^1\Sigma_g^+$	- 9,5	- 7,8	
$\tilde{A}^3\Sigma_u^+$	- 1,5	- 2,7	
$^3\Delta_u$	- 0,5	- 0,5	
$\tilde{B}^3\Pi_g$	0	0	] 0
$\tilde{B}'^3\Sigma_u^-$	+ 0,5	+ 1,3	
$\tilde{C}^3\Pi_u$	+ 4,0	-	+ 5,0

(a) Gilmore^(G3) (b) nos résultats

Tableau VIII.4
Série isoélectronique CN , N_2^+ et NO^{++}

Etat \ Molécule	Energie des états par rapport à celle de l'état $\tilde{X}^2\Sigma^+$ (eV)		
	CN (a)	N_2^+ (b)	NO^{++} (c)
$\tilde{X}^2\Sigma^+$	0	0	] 0
$\tilde{A}^2\Pi$	1,13	1,4	
$\tilde{B}^2\Sigma^+$	3,2	3,2	3,1
$\tilde{D}^2\Pi$	6,7	6,5	] 7,9
$\tilde{C}^2\Sigma^+$	7,3	8,0	

(a) Wallace^(W2) (b) Gilmore^(G3) (c) nos résultats

Tableau VIII.5
Processus de double collision dans O_2 , N_2 , NO

Cible M	Etats des ions	$I^+ + I'^+$, eV	
		Ce travail	Calculs ^(a)
O_2 $\tilde{X}^3\Sigma_g^-$	$\tilde{X}^2\Pi_g$ $\tilde{X}^2\Pi_g$	$25,3 \pm 0,5$	25,0
	" $\tilde{a}^4\Pi_u$		29,1
	" $\tilde{A}^2\Pi_u$	$29,9 \pm 0,5$	30,2
	$\tilde{a}^4\Pi_u$ $\tilde{a}^4\Pi_u$		33,2
	" $\tilde{A}^2\Pi_u$		34,3
	" $\tilde{b}^4\Sigma_g^-$	$34,3 \pm 0,5$	34,8
	$\tilde{A}^2\Pi_u$ $\tilde{A}^2\Pi_u$		35,4
N_2 $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$	$\tilde{X}^2\Sigma_g^+$ $\tilde{X}^2\Sigma_g^+$		31,2
	" $\tilde{A}^2\Pi_u$	$33,2 \pm 0,5$	32,6
	" $\tilde{B}^2\Sigma_u$		34,4
	$\tilde{A}^2\Pi_u + \tilde{A}^2\Pi_u$		34,0
NO (b) $\tilde{X}^2\Pi$	$\tilde{X}^1\Sigma^+ + \tilde{X}^1\Sigma^+$	$20,1 \pm 0,5$	19,1
	$\tilde{X}^1\Sigma^+ + \text{état excité}$	$27,3 \pm 0,5$	25,2 à 28,8
	état excité + état excité	$34,4 \pm 0,5$	31,3 à 38,6

(a) avec les potentiels d'ionisation verticaux (Turner et al⁽¹⁶⁾)

(b) Dans NO l'arrachement d'un électron des orbitales $\pi 2p$ ou $\sigma 2p$ conduit à deux multiplets qui se chevauchent le domaine de $I^+ + I'^+$ donné ici correspond à l'état le plus bas et à l'état le plus haut des deux multiplets.

IV. PROCESSUS DE DOUBLE COLLISION (type II)

Examinons maintenant brièvement les résultats obtenus pour les processus de double collision sur les molécules diatomiques. Les sommes $I^+ + I'^+$ déduites des pertes d'énergie mesurées par la relation (27) sont données dans le tableau VIII.5 avec les états des ions formés et les valeurs de $I^+ + I'^+$ calculées avec les potentiels d'ionisation mesurés par spectroscopie des photoélectrons par Turner et al^(T6).

Dans les spectres de O_2 , trois pics (cf fig.VIII.1) sont dus à des processus de double collision ; le premier de ces pics peut être attribué sans ambiguïté au processus conduisant à la formation de deux ions O_2^+ dans l'état fondamental $X^2\Pi_g$ formé par l'arrachement d'un électron de l'orbitale moléculaire la plus externe. L'arrachement d'un électron de l'orbitale suivante $1\pi_u$ conduit à un multiplet d'états, les premiers états de ce multiplet sont proches et par conséquent dans le (ou les) processus donnant naissance au second pic (pic B) un des ions O_2 est formé dans son état fondamental et l'autre dans un des états du multiplet. De la même manière le troisième pic peut être attribué à des processus où les deux ions O_2^+ sont formés dans des états du multiplet.

Dans les spectres de N_2 un seul pic large (pic A de la figure VIII.2) est dû à un processus de double collision. On voit sur le tableau VIII.5 que les premiers états de l'ion N_2^+ sont proches les uns des autres ; le pic observé doit donc correspondre à la superposition d'ions H^- formés dans des processus de double collision avec formation des ions N_2^+ dans ces différents états.

Enfin dans les spectres de NO on observe trois pics dus à des processus de double collision (cf fig. VIII.3) ; le premier de ces pics (pic A) peut être attribué à la formation de deux ions NO^+ dans l'état fondamental $X^1\Sigma^+$.

Aux deux premières configurations excitées de NO^{++} correspondent deux multiplets qui se chevauchent ; le second pic (pic B) correspond à la formation d'un ion NO^+ dans son état fondamental et d'un ion NO^+ dans l'un quelconque des états de ces deux multiplets ; enfin le troisième pic (pic C) correspond à la formation des ions NO^+ dans toutes les combinaisons possibles des états des deux multiplets. Le fait que le pic A ait une intensité nettement plus faible que les pics B et C est en accord avec cette interprétation. Par ailleurs la valeur mesurée de 2I^+ correspondant au pic A est supérieure de 1 eV à la valeur calculée ; dans le spectre de photoélectrons de $\text{NO}^{(T6)}$ la bande de l'état fondamental de NO^+ s'étend sur 1,5 eV et comprend 6 niveaux vibrationnels ; le pic que nous observons est l'enveloppe des pics correspondant aux processus où les deux ions NO^+ sont formés dans toutes les combinaisons possibles de ces niveaux vibrationnels ce qui a pour résultat un déplacement du maximum du pic vers les énergies plus élevées.

En conclusion les résultats obtenus pour le double transfert de charge sur la molécule O_2 nous ont permis de confirmer la validité de la règle de conservation du spin déjà vérifiée dans le cas des gaz rares légers et de vérifier la validité de la règle de sélection sur la symétrie des états moléculaires. Nous avons pu à l'aide de ces règles interpréter les résultats obtenus sur les molécules N_2 et NO .

CHAPITRE IX

DOUBLE TRANSFERT DE CHARGE SUR QUELQUES MOLECULES POLYATOMIQUES

Les données expérimentales et théoriques sur les niveaux d'énergie de molécules polyatomiques doublement ionisées sont peu nombreuses. D'une part les molécules doublement ionisées sont, en général, instables par rapport à la dissociation, ce qui rend impossible leur observation par des méthodes classiques, et d'autre part leur structure électronique comporte fréquemment des couches ouvertes, ce qui rend difficile les calculs des niveaux d'énergie. Nous avons déjà souligné que la mesure des spectres d'énergie des ions H^- formés par double transfert de charge entre des protons et des molécules permettait de déterminer des niveaux d'énergie des ions moléculaires doublement chargés, qu'ils soient ou non stables.

Les résultats obtenus pour les molécules étudiées sont résumés dans le tableau IX.1 ; pour quelques-unes de ces molécules nous pouvons comparer nos résultats à ceux obtenus par spectroscopie des électrons Auger^{*}(M7,13-S9,15,16) et par impact électronique^(D7). Les processus de formation des ions doubles sont différents dans les trois types d'expériences, aussi les états atteints de l'ion double ne sont-ils pas nécessairement les mêmes ; les résultats peuvent donc se compléter et leur comparaison doit permettre une meilleure compréhension des transitions impliquées.

Les résultats quantitatifs sont intéressants en eux-mêmes puisqu'ils fournissent des valeurs des potentiels

* En spectroscopie d'électrons Auger, des états très excités de l'ion double peuvent être formés, états que nous n'observons pas ici car la section efficace pour les processus de double transfert de charge correspondants est trop faible.

Tableau IX.1

Potentfels d'ionisation double de quelques moléculés
polyatomiques (eV)

Molécules	Ce travail	Résultats d'autres auteurs
H ₂ O	41,8±0,5	39,2 ^(a)
NH ₃	35,3±0,5-39,0±1,0-44,5±0,7	33,6-36,8 ^(b)
CH ₄	38,6±0,5-50±3	40,7-47,3-53,8-61,4 ^(c)
N ₂ O	37,3±0,5-39,3±0,7-43,3±1,0	
C ₂ N ₂	35,5±0,5-39,6±0,5	
C ₂ H ₂	34,1±0,5-38,8±0,7-46,1±1,0	
C ₂ H ₄	31,8±0,5-34,9±0,7-38,2±0,7	
C ₂ H ₆	33,4±0,5-37,7±0,5	34,8-38,0-46,0-52,8-60,2 ^(c)
C ₃ H ₈	31,5±1,0	
C ₆ H ₆	26,2±0,5-30,5±0,5-33,4±0,5	26,0-28,2-30,9-32,7-34,3-36,5-39,0-42,7 ^(c) et 26,0 pour C ₆ H ₅ D ^(b)
CH ₃ OH	33,2±0,5-42,0±0,5	

(a) Moddeman et al^(M13)

(b) Dorman et Morrison^(D7)

(c) Spohr et al^(S15)

d'ionisation double de molécules qui sont fréquemment inconnus. Mais nous allons tenter pour certaines des molécules étudiées de compléter ces résultats en discutant l'identification des états atteints de l'ion double. Les états de l'ion double peuvent être formés en ôtant deux électrons à la molécule neutre ou en ôtant deux électrons et en excitant un troisième électron vers une orbitale inoccupée dans la molécule neutre à l'état fondamental. Dans nos expériences, où les processus correspondant à de faibles pertes d'énergie sont très favorisés, les ions doubles seront formés dans leurs premiers états. Ces premiers états sont ceux obtenus en ôtant deux électrons aux orbitales de valence de la molécule neutre. En effet l'énergie nécessaire pour former l'ion double dans les autres états sera supérieure, que ces états soient formés en ôtant un des deux électrons ou les deux électrons à une orbitale profonde dont l'énergie est nettement plus grande que celles des orbitales de valence ou que ces états soient formés en ôtant deux électrons aux orbitales de valence et en excitant un troisième électron car la promotion de ce troisième électron attiré par un "cœur" triplement chargé exige une énergie élevée. Nous décrirons les premiers états de l'ion double à partir des configurations électroniques obtenues en ôtant deux électrons aux orbitales externes de la configuration électronique de la molécule neutre ; les états de l'ion double sont alors notés dans la nomenclature correspondant au groupe de symétrie auquel appartient la configuration géométrique d'équilibre de la molécule neutre. Dans les processus de double transfert de charge à angle de diffusion nul, le principe de Franck-Condon est applicable comme nous l'avons vérifié dans le cas du double transfert de charge entre H^+ et $H_2^{(F8)}$ et entre O_2^+ et $Ar^{(F18)}$; ces états de l'ion double seront donc formés dans la configuration géométrique d'équilibre de la molécule neutre, ce qui ne préjuge en rien de leur configuration géométrique d'équilibre si elle existe.

Pour les molécules à haute symétrie, qui ont un nombre restreint d'orbitales de valence, l'interprétation de nos résultats est possible et ces résultats permettent de déterminer des énergies orbitales dans la molécule simplement ionisée dans l'une ou l'autre des orbitales externes. Pour les molécules, qui ont un nombre important d'orbitales de valence, les interprétations des états sont ambiguës et elles devront être précisées et complétées lorsque des calculs théoriques fourniront un modèle plus précis des états des molécules doublement ionisées.

Pour les molécules étudiées qui sont formées d'atomes légers, nous appliquerons la règle de conservation du spin qui, nous l'avons vu, doit être valable. Pour les molécules polyatomiques linéaires, les règles de sélection sur la symétrie des états, que nous avons discutées au chapitre précédent, doivent être valables tandis que pour certaines molécules polyatomiques de haute symétrie d'autres règles de sélection approchées sur la symétrie des états peuvent être proposées.

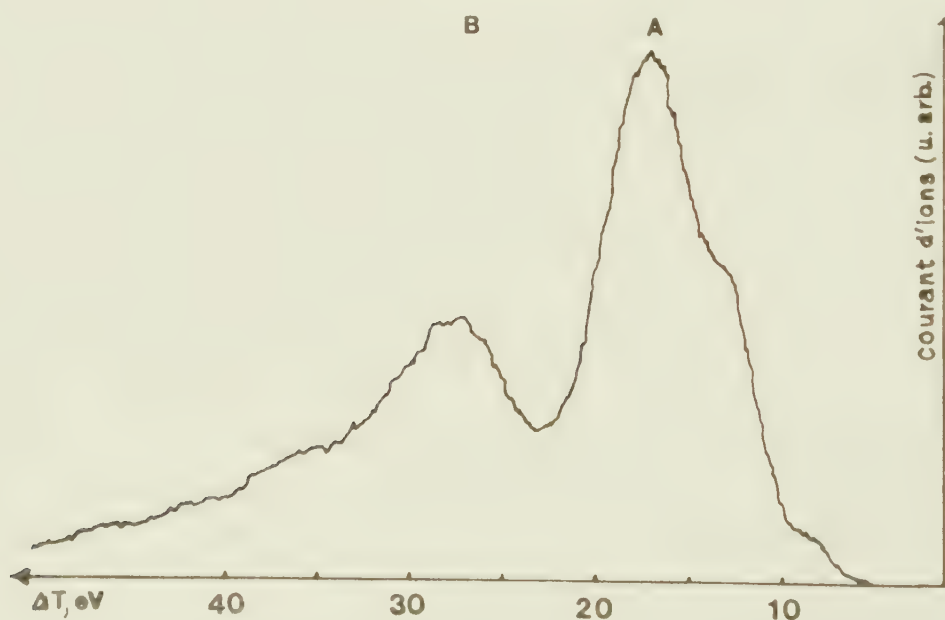


Figure IX.1

Spectre d'énergie de translation des ions H^- formés par collision des protons ($T_0 = 4 \text{ keV}$) sur H_2O

Molécule d'eau H_2O

Le spectre obtenu sur l'eau est constitué de deux pics (cf fig. IX.1). Le pic A avec une structure mal définie est dû à des processus de double collision ; son maximum correspond à une somme $I^+ + I'^+$ égale à $30,5 \pm 0,5$ eV alors que cette somme est égale à 25,2 eV si les deux ions H_2O^+ sont formés dans l'état fondamental $\tilde{X}^2B_1$; à ce dernier processus peut correspondre l'épaule du pic A du côté des basses énergies, tandis que la majorité du pic serait due à des processus où les ions H_2O^+ sont formés dans les états $\tilde{A}^2A_1$ et $\tilde{B}^2B_2$ (les énergies de ces états sont données dans le tableau III.4). Cette observation est en accord avec une règle de sélection approchée sur la symétrie des états qui peut être établie pour une molécule triatomique non linéaire et qui s'appliquera aux processus de simple transfert de charge comme aux processus de double transfert de charge : si le plan de la molécule contient la direction de l'onde incidente associée aux protons, ce plan est (pour une diffusion à angle nul) plan de symétrie de l'ensemble et dans ce cas les transitions d'un état de symétrie A_1 vers des états de symétrie A_2 ou B_1 sont interdites. Il existe de même un ensemble d'orientations de la molécule pour lesquelles son plan bissecteur sera plan de symétrie, les transitions vers les états A_2 et B_2 étant alors interdites. Dans l'ensemble de toutes les orientations possibles de la molécule, chacun des deux sous-ensembles que nous venons de considérer a une mesure relative aussi faible que celle du sous-ensemble des orientations d'une molécule diatomique symétrique qui préserve le plan de symétrie médiateur (interdisant les transitions $g \leftrightarrow u$, cf chapitre VIII).

Le second pic (pic B) est dû à un ou des processus de double transfert de charge. Les premiers états de l'ion double sont :

$$\begin{array}{l}
 (1a_1)^2(2a_1)(1b_2)^2(3a_1)^2 \quad {}^1A_1 \\
 \dots\dots\dots (3a_1)(1b_1) \quad {}^1B_1 - {}^3B_1
 \end{array}$$

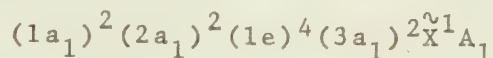
Le premier état singulet de l'ion est l'état 1A_1 qui doit être l'état de l'ion H_2O^{++} formé au cours du processus responsable du pic B. La valeur de I^{++} que nous mesurons est sensiblement différente de celle mesurée en spectroscopie d'électrons Auger par Moddeman et al^(M13) (cf tableau IX.1); cette dernière valeur est plus proche du potentiel d'ionisation adiabatique (si le temps d'autoionisation est au moins comparable aux périodes de vibration de la molécule), alors que nous mesurons une valeur peu différente du potentiel d'ionisation vertical ; mais l'état 1A_1 est formé par arrachement de deux électrons de l'orbitale $1b_1$ qui est non liante (cf chapitre III) ; les potentiels d'ionisation adiabatique et vertical doivent donc être proches l'un de l'autre ; l'écart de 2,6 eV entre les deux valeurs semble trop important pour être ainsi expliqué. Nous avons dit dans le chapitre III que H_2O^{++} est isoélectronique du radical CH_2 ; les premiers états de ce dernier et leurs énergies sont données dans le tableau III.6 ; dans CH_2 l'état 3B_1 a une énergie inférieure (d'environ 1 eV) à l'énergie de l'état 1A_1 . Il est donc probable que la valeur de I^{++} mesurée par Moddeman et al^(M13) correspond à l'ion H_2O^{++} formé dans l'état 3B_1 , état, qui n'est pas accessible dans un processus de double transfert de charge en vertu de la règle de conservation du spin ; notre valeur correspondrait, elle, à la formation d'un ion H_2O^{++} dans l'état 1A_1 . Il est possible qu'une partie du pic B soit attribuable à un processus où l'ion H_2O^{++} est formé dans l'état 1B_1 mais la contribution de ce processus doit être moindre puisque, comme nous l'avons dit plus haut, les transitions ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ sont interdites pour toutes les orientations de la molécule pour lesquelles le plan de la molécule contient la direction de l'onde incidente. Remarquons enfin que le potentiel adiabatique

correspondant à l'état 3B_1 est probablement inférieur au potentiel d'ionisation vertical car cet état est formé par arrachement d'un électron non liant ($1b_1$) et d'un électron liant ($3a_1$) ; la valeur de 2,6 eV est donc une limite supérieure de l'écart "vertical" entre les énergies des états 3B_1 et 1A_1 qui doit être en réalité plus proche de celui observé dans le radical isoélectronique CH_2 .

La queue du pic B qui s'étend sur plus de dix électrons-volts est probablement due à des processus du double transfert de charge où les ions H_2O^{++} sont formés dans des états supérieurs.

Molécule d'ammoniac NH_3

Six pics sont observés sur le spectre de NH_3 (cf fig. IX.2). Les trois premiers pics (A, B et C) correspondent à des processus de double collision. La molécule NH_3 a, dans son état fondamental, une configuration géométrique pyramidale (groupe de symétrie C_{3v}) ; sa configuration électronique est ^(H11) :



Le premier état de NH_3^+ , formé par arrachement d'un électron de l'orbitale $3a_1$, est l'état $\tilde{X}^2A_2''$ (noté en symétrie D_{3h} car sa configuration géométrique d'équilibre est plane) ; l'état suivant est l'état $^2E'$; leurs potentiels d'ionisation verticaux mesurés par Turner et al ^(T6) valent 10,85 et 15,8 eV. L'orbitale suivante ($2a_1$) est beaucoup plus profonde (énergie d'ionisation ~ 30 eV ^(K3)) et peut être laissée de côté dans cette discussion.

Les états des ions formés dans les processus correspondant aux trois pics, les valeurs de $I^+ + I'^+$ mesurées et celles calculées à l'aide des potentiels d'ionisation sont données dans le tableau IX.2 ; l'accord entre les valeurs

mesurées et calculées confirme l'interprétation des processus. Les intensités des trois pics sont dans le rapport 1:2:1 ; les probabilités de former l'ion NH_3^+ dans l'un ou l'autre des états sont donc pratiquement égales ; le pic B est deux fois plus intense que les pics A et C car il lui correspond deux processus.

Tableau IX.2
Processus de double collision dans NH_3

Pic	Etats des ions NH_3^+	$I^+ + I'^+$, eV	
		calculé (a)	mesuré
A	$X^2A_2'' + X^2A_2''$	21,7	21,7 ± 0,5
B	$X^2A_2'' + {}^2E'$	26,7	27 ± 0,5
C	${}^2E' + {}^2E'$	31,7	32,4 ± 0,5

(a) avec les valeurs de I^+ données par Turner et al^(T6)

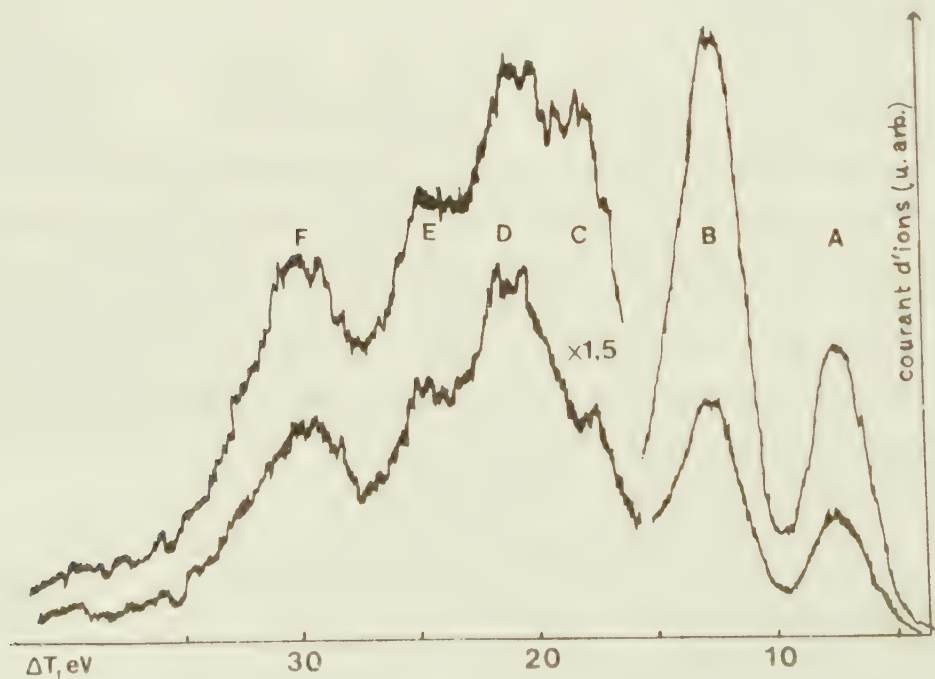


Figure IX.2

Spectres d'énergie de translation des ions n^- formés par collision de protons ($T_0 = 4 \text{ keV}$) sur NH_3 à deux pressions différentes.

Les trois pics suivants (pics D, E et F) sont dus à des processus de double transfert de charge ; les valeurs mesurées de I^{++} sont $35,3 \pm 0,5$; $39,0 \pm 1,0$ et $44,5 \pm 0,7$. Les premiers états de l'ion double sont :

$$\begin{aligned} & \dots\dots(1e)^4(3a_1)^0 \ ^1A_1 \\ & \dots\dots(1e)^3(3a_1)^1 \ ^1E, \ ^3E \\ & \dots\dots(1e)^2(3a_1)^2 \ ^1A_1, \ ^1E, \ ^3A_2 \end{aligned}$$

Excluant les états triplets on peut attribuer le pic D au processus où l'ion NH_3^{++} est formé dans son état fondamental 1A_1 , le pic E au processus où l'ion NH_3^{++} est formé dans le premier état 1E et enfin le pic F aux processus où l'ion NH_3^{++} est formé dans l'état 1A_1 et/ou 1E . D'après ces résultats, l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron de l'orbitale $-1e-$ (initialement complète) vers l'orbitale $-3a_1-$ vaut dans l'ion doublement chargé 3,7 eV, valeur inférieure* à l'énergie correspondante dans l'ion simplement chargé (5 eV) ; la diminution de cette énergie est probablement due à la répulsion coulombienne entre électrons qui, dans l'ion double, s'exerce sur l'électron dans l'orbitale $-1e-$ et non dans l'orbitale $-3a_1-$; par contre l'énergie nécessaire pour promouvoir un second électron de l'orbitale $-1e-$ vers l'orbitale $-3a_1-$ vaut environ 5,5 eV, valeur légèrement supérieure à sa valeur dans l'ion simple : dans ce cas la répulsion coulombienne s'exercera surtout dans l'orbitale $3a_1$.

* La valeur de I^{++} mesurée pour le deuxième état de l'ion NH_3^{++} peut être légèrement inférieure à la valeur réelle car le processus correspondant se manifeste par un pic (E) non totalement résolu ; le maximum du pic E peut, par conséquent, être déplacé vers les pertes d'énergie plus faibles mais ce déplacement n'excède certainement pas, s'il existe, quelques dixièmes d'électronvolt. L'observation faite ici n'en serait donc pas modifiée.

Molécule de méthane CH₄

Le spectre obtenu sur CH₄ est représenté sur la figure IX.3. Le pic A est dû à un processus de double collision. Les premiers états de l'ion CH₄⁺ sont $\tilde{X}^2T_2$ et $\tilde{A}^2A_1$ (cf chapitre IV) ; la valeur mesurée pour I⁺ + I'⁺ est égale à 28,2 eV ± 0,5 eV ; les deux ions CH₄⁺ formés au cours du processus responsable du pic A sont donc dans leur état fondamental $\tilde{X}^2T_2$.

Le pic B est dû principalement à des processus de double transfert de charge ; néanmoins, dans le processus de double collision où un des ions CH₄⁺ est formé dans son état fondamental et l'autre dans l'état excité $\tilde{A}^2A_1$, les ions H⁻ ont perdu une énergie supérieure de 9 eV environ à celle perdue par les ions H⁻ du pic A ; ces ions contribuent au pic B qui s'élargit notablement du côté des faibles pertes d'énergie aux pressions élevées du gaz cible. Dans des conditions de pression telles que la contribution de ce processus soit faible, une valeur de I⁺⁺ égale à 38,9 ± 0,7 eV correspond au maximum du pic B. A la première configuration électronique de l'ion CH₄⁺⁺ - (1a₁)²(2a₁)²(1t₂)⁴ - correspond un multiplet d'états : ¹A₁, ¹E, ¹T₂ et ³T₁. La molécule de méthane est très symétrique mais, à partir d'un état de symétrie A₁, une seule transition, celle vers un état de symétrie A₂, est interdite pour certaines orientations de la molécule. Le pic B doit donc correspondre à des processus où l'ion CH₄⁺⁺ est formé dans les trois états singulets de ce multiplet. La valeur de I⁺⁺ mesurée ici concorde avec les valeurs calculées par Clementi et Popkie^(C13) pour les deux premiers états singulets de l'ion (38,8 et 39,1 eV). Par contre cette valeur est inférieure à la première de celles mesurées par Spohr et al^(S15) (cf tableau IX.1) ce qui peut être dû à une pondération différente des trois états de l'ion dans les deux expériences (dans les expériences de Spohr et al^(S15) l'ion CH₄⁺⁺ peut, de surcroît, être formé dans l'état triplet).

Le pic C a, en fonction de la pression, un comportement intermédiaire entre ceux des pics A et B ; il doit donc être dû à la superposition d'ions H^- formés dans un processus de double collision et d'ions H^- formés dans un processus de double transfert de charge. Ce pic est très large mais la région où il apparaît indique que dans le processus de double collision les deux ions CH_4^+ sont formés dans l'état $\tilde{A}^2A_1$; la valeur I^{++} correspondant au processus de double transfert de charge est voisine de 50 eV ; l'état de l'ion CH_4^{++} formé est vraisemblablement l'état 1T_2 de configuration $-(1a_1)^2(2a_1)^1(1t_2)^5-$.



Figure IX.3

Spectres d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons ($T_0 = 4$ keV) sur Cn_4 à deux pressions différentes.

Molécule d'oxyde nitreux N_2O

Dans le spectre obtenu sur N_2O (cf fig. IX.4), deux pics (A et B) sont dus à des processus de double collision, un pic C et deux épaulements sur l'aile de ce pic sont dus à des processus de double transfert de charge.

La molécule N_2O est linéaire dans son état fondamental $\tilde{X}^1\Sigma^+$; sa configuration électronique est :

$$KKK(4\sigma)^2(5\sigma)^2(6\sigma)^2(1\pi)^4(7\sigma)^2(2\pi)^4$$

Par arrachement d'un électron d'une des quatre orbitales externes on obtient les états $\tilde{X}^2\Pi$, $\tilde{A}^2\Sigma^+$, $\tilde{B}^2\Pi$ et $\tilde{C}^2\Sigma^+$; les potentiels d'ionisation verticaux mesurés par Turner et al (T6) valent respectivement 12,9 - 16,4 - 18,2 et 20,1 eV.

L'énergie du maximum du pic A qui est un pic fin fournit une valeur égale à $26,5 \pm 0,5$ eV pour la somme $I^+ + I^+$; les ions N_2O^+ formés au cours du processus correspondant sont donc dans l'état fondamental $\tilde{X}^2\Pi$. Le pic B est un pic large ; la valeur de $I^+ + I^+$ correspondant au maximum est égale à $30,7 \pm 0,5$ eV, les processus prédominants doivent donc être ceux où un des ions N_2O^+ est formé dans l'état fondamental et l'autre dans un des deux premiers états excités mais le processus où le second ion est formé dans l'état $\tilde{C}^2\Sigma^+$ et ceux où les deux ions sont formés dans un état excité contribuent probablement à l'étalement du pic vers les hautes pertes d'énergie qui se traduit par un élargissement du pic suivant (C) et par un léger déplacement de son maximum aux pressions les plus élevées.

Au pic C et aux deux épaulements D et E correspondent les valeurs de I^{++} $37,3 \pm 0,5$; $39,3 \pm 0,7$; $43,3 \pm 1,0$ eV. Les premiers états de l'ion N_2O^{++} sont :

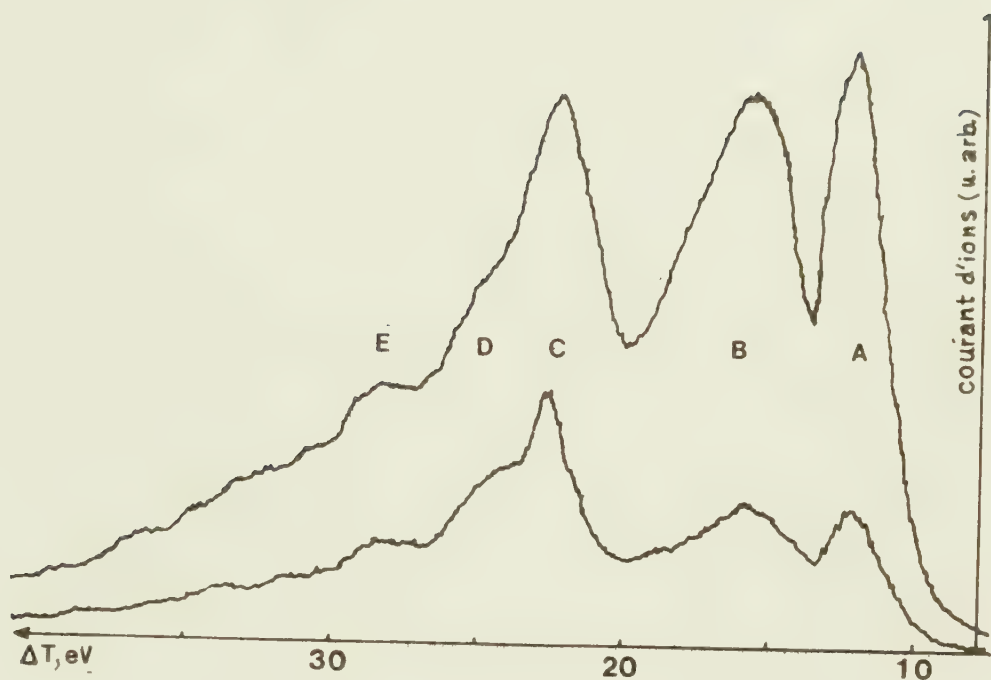


Figure IX.4

Spectres d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons ($T_0 = 4$ keV) sur N_2O à deux pressions différentes.

$$\dots\dots(1\pi)^4(7\sigma)^2(2\pi)^2 \quad 1\Sigma^+ - 1\Delta - 3\Sigma^-$$

$$\dots\dots(1\pi)^4(7\sigma)^1(2\pi)^3 \quad 1\Pi - 3\Pi$$

$$\dots\dots(1\pi)^4(7\sigma)^0(2\pi)^4 \quad 1\Sigma^+$$

$$\dots\dots(1\pi)^3(7\sigma)^2(2\pi)^3 \quad 1,3\Sigma^+ - 1,3\Sigma^- - 1,3\Delta$$

Si le pic C et l'épaule D correspondent aux processus où l'ion N_2O^{++} est formé dans les deux états singulets du premier multiplet, l'écart en énergie de ces deux termes vaudrait 2 eV. Or dans la molécule d'oxygène les

termes 1_{Δ_g} et $1_{\Sigma_g^+}$ de la configuration électronique fondamentale $-KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2-$ sont séparés de 0,7 eV (cf Gilmore(G3)), dans le radical CCN les deux termes 2_{Δ} et 2_{Σ^+} de la configuration $\dots\sigma\pi^2-$ sont séparés d'environ 0,7 eV, enfin dans le radical CNC les termes correspondants sont séparés d'environ 0,55 eV (cf Herzberg (H11) p.592) ; par analogie il est donc probable que les deux termes 1_{Δ} et 1_{Σ^+} de N_2O^{++} soient séparés de quelques dixièmes d'électronvolt et non de 2 eV ; dans ce cas le pic C doit être attribué aux processus de double transfert de charge où N_2O^{++} est formé dans ces deux états. L'épaulement D correspond alors au processus où l'ion N_2O^{++} est formé dans l'état 1_{Π} ; pour le radical NCN isoélectronique de l'ion NNO^{++} , Kroto (K10) a observé la transition $1_{\Pi} \leftarrow 1_{\Delta}$, dans le spectre d'absorption, à une énergie de 3,7 eV. Si notre interprétation est correcte, dans la molécule N_2O , d'une façon analogue à ce que nous avons noté dans la molécule d'ammoniac, l'énergie nécessaire à la promotion d'un électron de l'orbitale 7σ à l'orbitale 2π est plus faible (2 eV) dans l'ion double, où elle laisse deux électrons dans deux orbitales différentes, que dans l'ion simplement chargé (3,5 eV).

Des deux configurations suivantes nous ne savons pas laquelle a une énergie moyenne plus basse ; nous ne pouvons donc attribuer à un processus donné l'épaulement E ; il est d'ailleurs probable que des processus où l'ion N_2O^{++} est formé dans différents états excités conduisent à la queue du spectre vers les hautes pertes d'énergie.

Molécule d'acétylène C_2H_2

Le spectre obtenu sur C_2H_2 est représenté sur la figure IX.5. Les deux premiers pics (A et B) sont dus à des processus de double collision. La molécule C_2H_2 linéaire a la configuration électronique suivante :

$$(1s_g)^2(1s_u)^2(2s_g)^2(2s_u)^2(3s_g)^2(1s_u)^4 \quad 1s_g^+$$

Aux trois premiers états de l'ion $\tilde{X}^2\Pi_u$, $\tilde{A}^2\Sigma_g^+$ et $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ formés par arrachement d'un électron d'une des orbitales externes correspondent les potentiels d'ionisation verticaux 11,4 - 16,6 - 18,6 eV^(T6). La somme $I^+ + I'^+$ correspondant au maximum du pic A vaut $23,3 \pm 0,5$ eV ; le processus responsable de ce pic est donc celui où les deux ions $C_2H_2^+$ sont formés dans l'état $\tilde{X}^2\Pi_u$ ($2I^+ = 22,8$ eV). La somme $I^+ + I'^+$ qui correspond au maximum du pic B vaut $29,2 \pm 0,5$ eV ; les processus responsables de ce pic sont ceux où un des ions $C_2H_2^+$ est formé dans l'état fondamental et l'autre dans un des états excités. L'intensité du pic B décroît, en fonction de la pression, légèrement moins vite que celle du pic A, en effet le début du pic C contribue un peu au pic B ; par ailleurs les processus où les deux ions sont formés dans un état excité sont peu importants mais contribuent pour une très faible part au pic C.

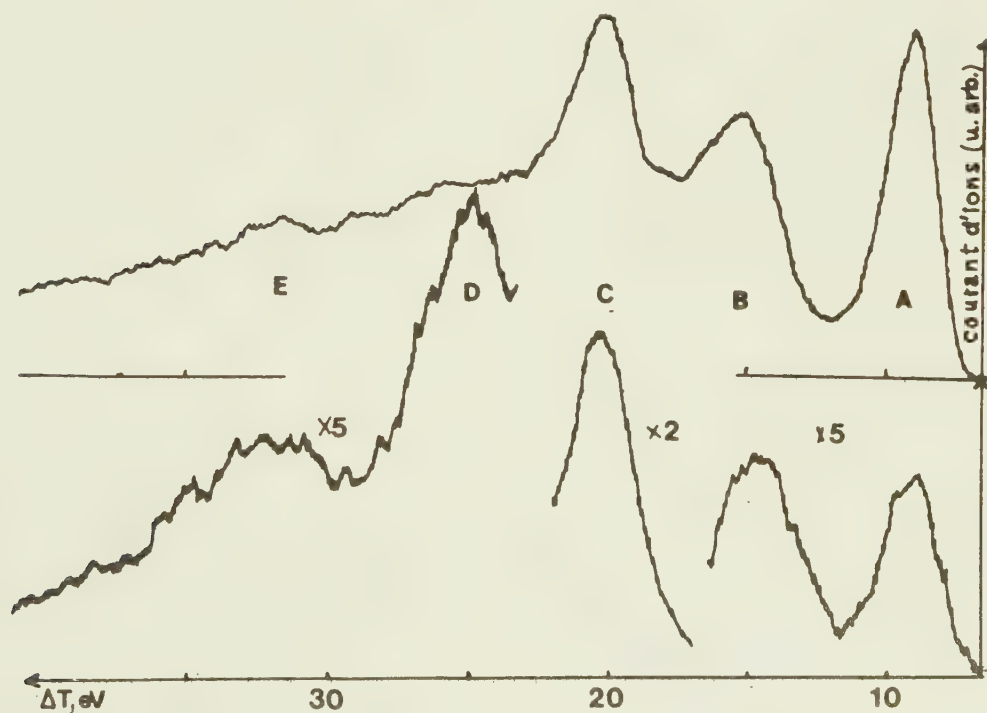


Figure IX.5

Spectres d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons ($T_p = 4$ keV) sur C_2H_2 à deux pressions différentes

Les trois derniers pics (C, D et E) sont dûs à des processus de double transfert de charge ; les valeurs correspondantes de I^{++} sont $34,1 \pm 0,5$; $38,8 \pm 0,7$ et $46,1 \pm 1,0$. Les premiers états de l'ion double sont :

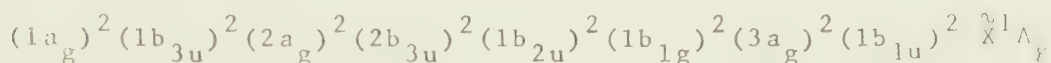
$$\begin{aligned}
 & \dots (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^2 \quad 1\Delta_g - 1\Sigma_g^+ - 3\Sigma_g^- \\
 & \dots (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g) (1\pi_u)^3 \quad 1\Pi_u - 3\Pi_u \\
 & \dots (2\sigma_u) (3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^3 \quad 1\Pi_g - 3\Pi_g \\
 & \dots (2\sigma_u)^2 \quad (1\pi_u)^4 \quad 1\Sigma_g^+ \\
 & \text{etc...}
 \end{aligned}$$

La différence d'énergie des pics C et D est de 4,7 eV ce qui permet d'écarter l'interprétation où ces deux pics correspondraient à la formation de $C_2H_2^{++}$ dans les deux états singulets du premier multiplet (cf ci-dessus la discussion sur la molécule N_2O). Le pic C est donc à attribuer aux processus où l'ion $C_2H_2^{++}$ est formé dans l'un ou l'autre de ces états ; le pic D correspond alors au processus où l'ion est formé dans l'état $1\Pi_u$. Ici encore l'énergie moyenne de promotion d'un électron de l'orbitale $3\sigma_g$ à l'orbitale $1\pi_u$ (4,7 eV) est inférieure à sa valeur dans l'ion simplement chargé (5,2 eV). Enfin le pic E, très large, doit correspondre aux processus où l'ion $C_2H_2^{++}$ est formé dans les états $1\Pi_g$ et $1\Sigma_g^+$, et éventuellement des états supérieurs.

Molécule d'éthylène C_2H_4

Le spectre obtenu sur C_2H_4 est constitué d'un seul pic qui comporte une structure (cf fig. IX.6). Au processus de double collision correspondent les bandes A mal définies ; aux pressions plus élevées ces processus provoquent un élargissement important du pic ; nous ne discuterons pas des processus de double collision.

Les pics mieux définis B, C et D sont dus à des processus de double transfert de charge ; les valeurs I^{++} correspondantes sont $31,8 \pm 0,5$; $34,9 \pm 0,7$ et $38,2 \pm 0,7$. La molécule C_2H_4 a, dans son état fondamental, une configuration géométrique dont la symétrie est celle du groupe D_{2u} ; sa configuration électronique est :



L'ordre des trois dernières orbitales est celui proposé par Turner et al^(T6) ; les potentiels d'ionisation verticaux correspondants à l'arrachement d'un électron d'une des quatre dernières orbitales sont $10,5 - 13,0 - 14,7 - 16,0$ eV (T6). L'orbitale $2b_{3u}$ est déjà plus profonde (~ 19 eV^(T6)).

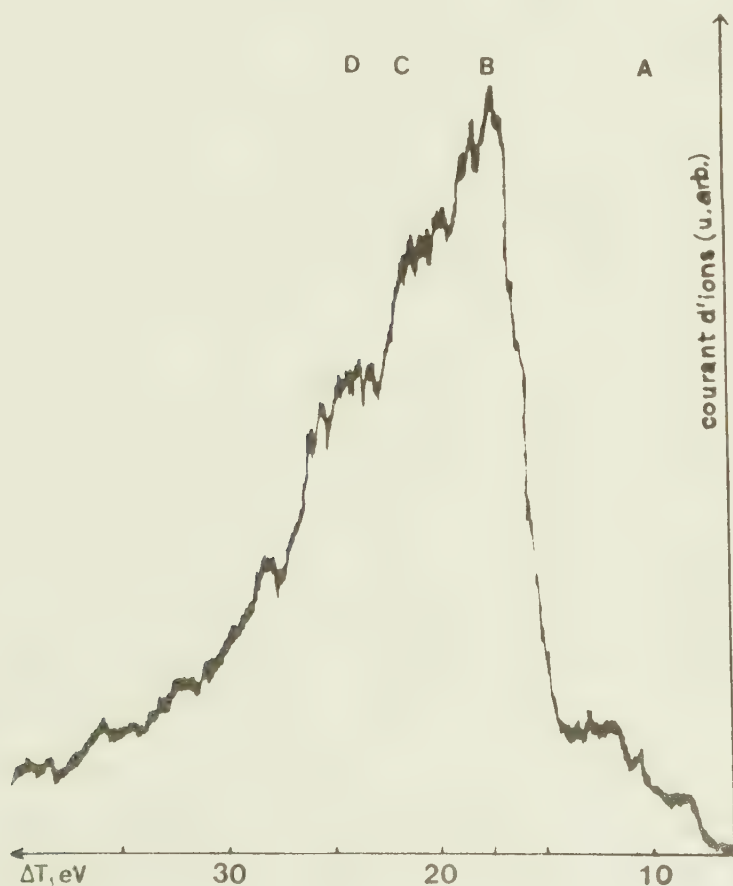


Figure IX.6
Spectre de perte
d'énergie des ions
 H^+ formés par col-
lision de protons
($T_0 = 4$ keV) sur
 C_2H_4 .

Les premiers états de l'ion double sont :

$$\begin{aligned}
 & \dots (1b_{2u})^2 (1b_{1g})^2 (3a_g)^2 (1b_{1u})^0 \quad {}^1A_g \\
 & \dots (1b_{2u})^2 (1b_{1g})^2 (3a_g)^1 (1b_{1u})^1 \quad {}^1B_{1u} - {}^3B_{1u} \\
 & \dots (1b_{2u})^2 (1b_{1g})^2 \quad (1b_{1u})^2 \quad {}^1A_g \\
 & \dots (1b_{2u})^2 (1b_{1g})^1 (3a_g)^2 (1b_{1u})^1 \quad {}^1A_u - {}^3A_u \\
 & \text{etc...}
 \end{aligned}$$

Du fait de l'existence de 4 orbitales de valence assez proches en énergie il est plus difficile que précédemment de donner une interprétation non ambiguë. Dans une première hypothèse nous pouvons attribuer le pic B au processus où l'ion $C_2H_4^{++}$ est formé dans l'état 1A_g et la bande C à celui où l'ion est formé dans l'état ${}^1B_{1u}$; si cette attribution est correcte l'énergie nécessaire à la promotion d'un électron de l'orbitale $3a_g$ vers l'orbitale $1b_{1u}$ vaut 3 eV dans l'ion doublement chargé, valeur supérieure à celle observée dans l'ion simple (2,5 eV) ; nous observons ici un comportement inverse de celui observé dans les molécules NH_3 , N_2O et C_2H_2 . Si au contraire nous admettons que, comme dans ces trois molécules, cette énergie est plus faible dans l'ion doublement chargé que dans l'ion simple, il est probable que nous ne pouvons discerner les deux états 1A_g et ${}^1B_{1u}$ (trop proches) ; dans ce cas le pic B doit être attribué aux processus où l'ion $C_2H_4^{++}$ est formé dans ces deux états ; la bande C comme la bande D correspondent à des processus où les ions $C_2H_4^{++}$ sont formés dans les états supérieurs 1A_g , 1A_u , etc, sans que nous puissions préciser lesquels car l'ordre énergétique des configurations électroniques et des états est trop incertain.

Molécule de benzène C_6H_6

Le spectre obtenu sur le benzène. à des pressions relativement élevées est constitué d'un seul pic pratiquement sans structure ; à des pressions plus basses on obtient des spectres comme celui de la figure IX.7. La structure A est due à des processus de double collision que nous ne discuterons pas. Les pics B, C et D sont dus à des processus de double transfert de charge ; les I^{++} correspondants sont $26,2 \pm 0,5$; $30,5 \pm 0,5$; $33,4 \pm 0,5$. La configuration géométrique de C_6H_6 a la symétrie du groupe D_{6h} ; sa configuration électronique fait l'objet de nombreuses discussions en ce qui concerne l'ordre des dernières orbitales (cf Turner et al ^(T6) p.264 et suivantes) nous adopterons ici l'ordre proposé par Jonsson et Lindholm ^(J5) :

$$\begin{aligned} & \dots (2a_{1g})^2 (2e_{1u})^4 (2e_{2g})^2 (3a_{1g})^2 (2b_{1u})^2 (1b_{2u})^2 (3e_{1u})^2 (1a_{2u})^2 \\ & (3e_{2g})^4 (1e_{1g})^4 \quad \tilde{X}^1 A_{1g} \end{aligned}$$

Le premier potentiel d'ionisation adiabatique du benzène est égal à 9,25 eV ^(T6) et il correspond à l'arrachement d'un électron de l'orbitale $1e_{1g}$. Les premiers états de l'ion $C_6H_6^{++}$ sont :

$$\begin{aligned} & \dots (1a_{2u})^2 (3e_{2g})^4 (1e_{1g})^2 \quad {}^1 A_{1g} - {}^1 E_{2g} - {}^3 A_{2g} \\ & \dots (1a_{2u})^2 (3e_{2g})^3 (1e_{1g})^3 \quad {}^1, {}^3 B_{1g} - {}^1, {}^3 B_{2g} - {}^1, {}^3 E_{1g} \\ & \dots (1a_{2u})^2 (3e_{2g})^2 (1e_{1g})^4 \quad {}^1 A_{1g} - {}^1 E_{2g} - {}^3 A_{2g} \\ & \dots (1a_{2u})^1 (3e_{2g})^4 (1e_{1g})^3 \quad {}^1, {}^3 E_{1u} \\ & \text{etc...} \end{aligned}$$

La molécule de benzène possède de nombreux éléments de symétrie et en particulier 7 plans de symétrie ; si la direction de l'onde incidente associée aux protons est dans

un de ces plans, ce plan est un élément de symétrie du système et nous pouvons obtenir des règles de sélection sur la symétrie des états valables pour ces orientations privilégiées de la molécule et pour une diffusion à angle nul. La molécule de benzène est initialement dans un état de symétrie ${}^1A_{1g}$; nous allons examiner quelles sont les transitions interdites à partir de cet état selon le plan de symétrie conservé. Si ce plan est le plan de la molécule, les transitions vers les états de symétrie $A_{1u} - A_{2u} - E_{1g} - E_{2u} - B_{1g} - B_{2g}$ sont interdites. Si ce plan est un des six plans de symétrie perpendiculaires au plan de la molécule, les transitions vers les états de symétrie A_{1u} et A_{2g} sont interdites ; pour les états B nous devons distinguer parmi ces plans les trois plans qui passent par le milieu de deux liaisons C-C opposées et les trois plans qui passent par les atomes de carbone opposés ; pour les premiers les transitions vers les états de symétrie B_{1u} et B_{2g} sont interdites, pour les seconds celles vers des états de symétrie B_{1g} et B_{2u} sont interdites. Ces interdictions ne sont pas strictes puisque la molécule de benzène est orientée aléatoirement ; on peut néanmoins les classer par ordre d'importance décroissante selon le nombre d'orientations où elles apparaissent ; l'ordre obtenu est le suivant :

A_{1u} , A_{2g} , B_{1g} et B_{2g} ; B_{1u} et B_{2u} ; E_{1g} et E_{2u} .

Le premier potentiel d'ionisation double que nous mesurons est égal à celui mesuré par Spohr et al^(S15) (cf tableau IX.1) ; nous attribuons ce potentiel (qui correspond au pic B) à la formation d'ions $C_6H_6^{++}$ dans les deux états singulets de la première configuration - ${}^1A_{1g}$ et ${}^1E_{2g}$ - (dans les expériences de Spohr et al l'état triplet peut aussi être formé). Par contre la deuxième valeur que nous obtenons est sensiblement égale à la troisième de celles mesurées par Spohr et al^(S15) (cf tableau IX.1) ; au moins



Figure IX.7

Spectre d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons ($T_0 = 4 \text{ keV}$) sur C_6H_6 .

deux interprétations de ce fait sont possibles. D'une part le potentiel d'ionisation double intermédiaire mesuré par Spohr et al peut correspondre à la formation de l'ion $C_6H_6^{++}$ dans des états triplets de la deuxième configuration électronique (cf ci-dessus) ; ces états ne peuvent être obtenus dans nos expériences en vertu de la règle de conservation du spin ; la valeur commune (38 eV) du potentiel d'ionisation double correspondrait alors à la formation de l'ion dans des états singulets de la même configuration et les états triplets et singulets de cette configuration seraient distants de 2,5 eV environ. D'autre part il est possible que les états singulets de cette configuration soient

peu ou pas formés dans les expériences de double transfert de charge puisque les transitions vers ces états sont interdites pour certaines orientations de la molécule comme nous l'avons indiqué ci-dessus ; dans ce cas la valeur intermédiaire de Spohr et al correspondrait à la formation de l'ion $C_6H_6^{++}$ dans des états (singulets et/ou triplets) de la seconde configuration ; la deuxième valeur commune aux deux expériences correspondrait alors à la formation de l'ion dans des états de la configuration suivante (qui est probablement la troisième ou la quatrième de celles que nous avons indiquées). Dans l'état actuel des choses il est impossible de trancher en faveur d'une de ces deux interprétations. Notons enfin que le spectre du benzène présente une queue importante du côté des hautes pertes d'énergie ; des processus de double transfert de charge où l'ion est formé dans des états supérieurs doivent en être l'origine ; ces états peuvent être ou non les mêmes que les états supérieurs observés par Spohr et al (cf tableau IX.1).

Molécules C_2H_6 , C_3H_8 , CH_3OH et C_2N_2

Pour ces quatre molécules les orbitales de valence sont trop proches pour que nous puissions effectuer une attribution des états observés des ions doubles. Nous donnerons pour chaque molécule le spectre observé et l'énergie des premières orbitales données dans la littérature.

Dans le spectre obtenu sur C_2H_6 (cf fig. IX.8) les deux pics B et C sont dus à des processus de double transfert de charge ; les valeurs correspondantes de I^{++} sont $33,4 \pm 0,5$ et $37,7 \pm 0,5$ eV.

La configuration électronique de C_2H_6 dont la configuration géométrique a la symétrie du groupe D_{3d} est :

$$(1a_{2u})^2 (1a_{1g})^2 (2a_{1g})^2 (2a_{2u})^2 (1e_u)^4 (3a_{1g})^2 (1e_g)^4, \chi^1 A_{1g}$$

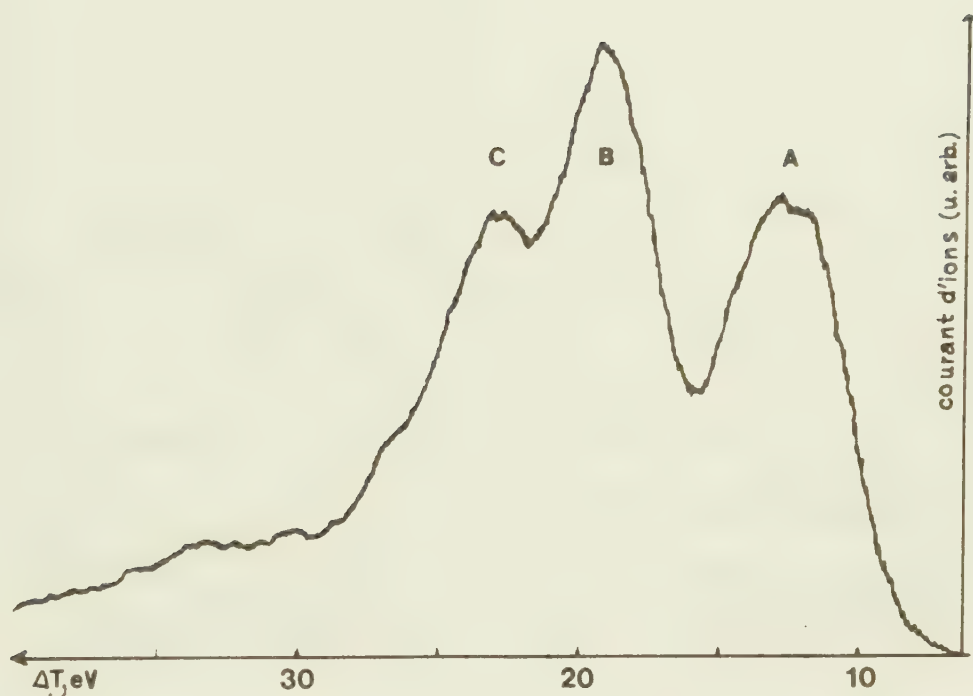


Figure IX.8

Spectre d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons ($T_0 = 4 \text{ keV}$) sur C_2H_6

Les résultats obtenus en spectroscopie photoélectronique par Turner et al^(T6) fournissent les énergies des trois orbitales externes : 12, 13 et 15 eV environ.

Dans le spectre obtenu sur C_3H_8 (cf fig. IX.9) le pic B qui présente une structure mal définie est dû à des processus de double transfert de charge ; la valeur de I^{++} correspondant au maximum du pic B est $31,5 \pm 0,5 \text{ eV}$.

Les énergies des orbitales externes de la molécule de propane ont été calculées par Hoffmann^(H22) qui obtient les valeurs : 13,4 - 13,4 - 13,7 - 14,5 - 14,8 - 15,7 - et 16,3 eV pour les sept premières orbitales.

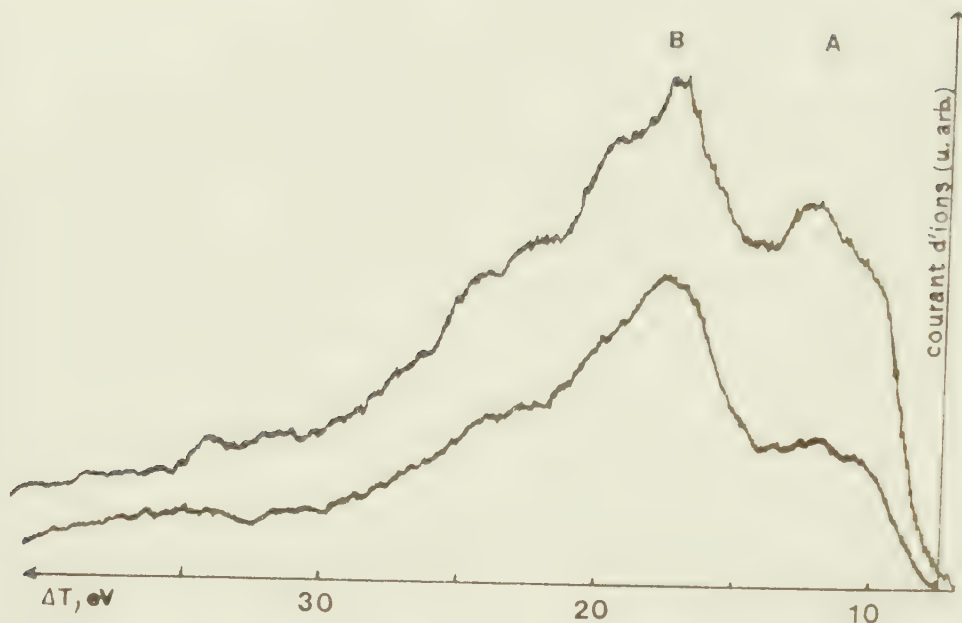


Figure IX.9

Spectres d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons ($T_0 = 4 \text{ keV}$) sur C_3H_8 à deux pressions différentes.

Le spectre obtenu sur CH_3OH est représenté sur la figure IX.10, aux pics B et C dus à des processus de double transfert de charge correspondent des I^{++} qui valent $33,2 \pm 0,5$ et $42,0 \pm 0,5 \text{ eV}$.

Les énergies des orbitales de la molécule CH_3OH ont été mesurées par Siegbahn et al^(S9) et pour les orbitales externes par Al-Joboury et Turner^(A8) ; pour les cinq dernières orbitales les valeurs obtenues sont $11,1 - 12,9 - 15,2 - 17,5 - 18,7 \text{ eV}^{(S9)}$.

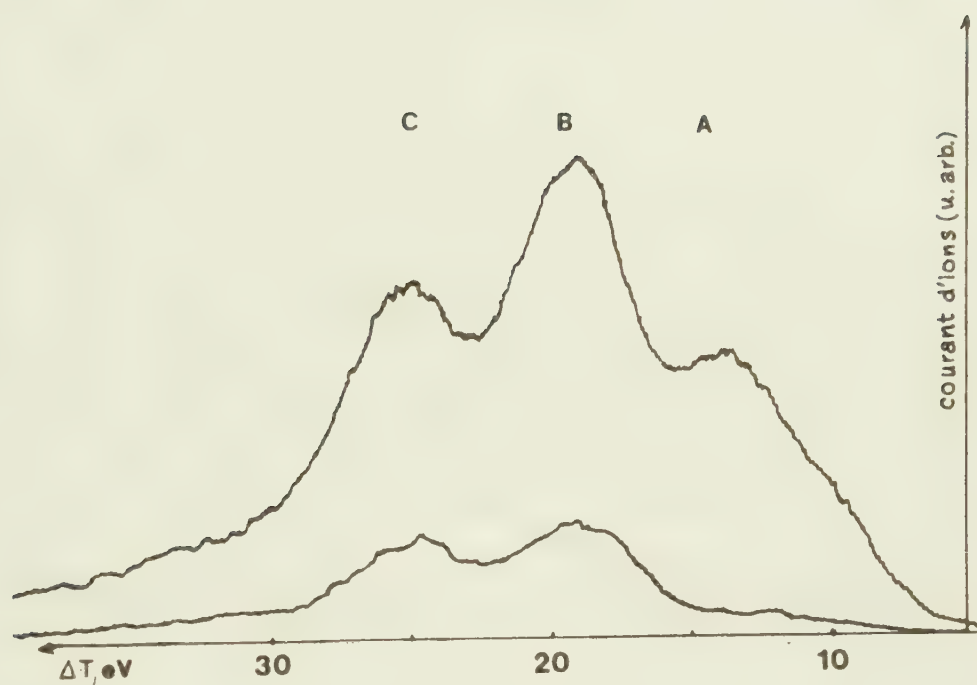
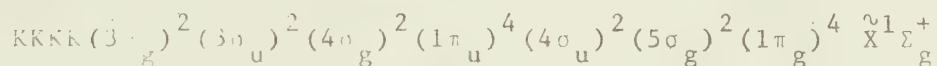


Figure IX.10

Spectres d'énergie de translation des ions H^- formés par collision de protons ($T_0 = 4 \text{ keV}$) sur CH_3OH à deux pressions différentes.

Enfin dans le spectre obtenu sur C_2N_2 (cf fig. IX.11) les deux pics B et C sont dus à des processus de double transfert de charge ; les valeurs de I^{++} correspondantes sont $35,5 \pm 0,5$ et $39,6 \pm 0,5 \text{ eV}$.

La molécule C_2N_2 est linéaire, sa configuration électronique (en adoptant l'ordre des dernières orbitales proposées par Turner et al^(T6)) est :



Les énergies des quatre dernières orbitales sont, d'après les résultats de Turner et al^(T6) : 13,4 - 14,5 - 14,9 et 15,5 eV.

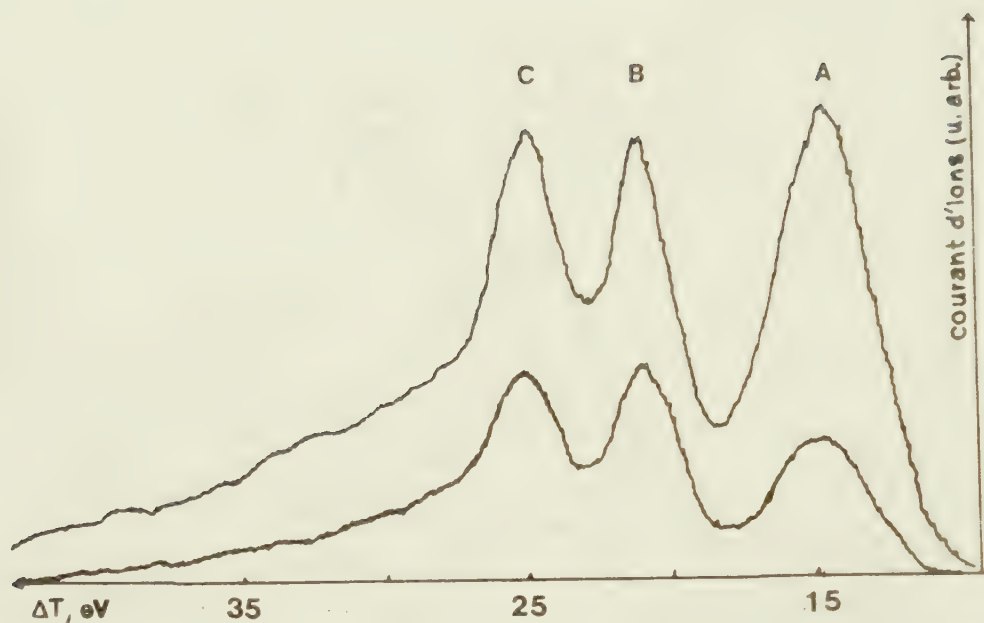


Figure IX.11

Spectres d'énergie de translation d'ions H^- formés par collision de protons ($T_0 = 4 \text{ keV}$) sur C_2N_2 à deux pressions différentes.

Comparaison des énergies des premières orbitales dans la molécule neutre et dans la molécule une fois ionisée.

Nous avons indiqué plus haut que nos résultats permettent pour certaines molécules de déterminer empiriquement, à l'approximation du théorème de Koopmans, les énergies orbitales de la molécule une fois ionisée dans l'une ou l'autre des deux premières orbitales de valence. Le tableau IX.3 permet la comparaison de ces énergies à celles des mêmes orbitales dans la molécule neutre. Il faut remarquer que, comme nous l'avons déjà souligné au cours de la discussion de ces molécules, les valeurs absolues des énergies orbitales de la molécule ionisée sont très supérieures à celles de la molécule neutre, mais que la

différence en énergie des deux orbitales de valence dans l'ion est généralement légèrement inférieure à cette différence dans la molécule neutre.

Tableau IX.3

Comparaison des énergies orbitales dans la molécule neutre et une fois ionisée

Molécule	1 ^{ère} orbitale de valence	2 ^{ème} orbitale de valence	Energie orbitale (eV)		
			(a)	(b)	(c)
NH ₃	3a ₁	1e	10,85	24,5±0,5	23,1±1
			15,85	28,1±1	28,6±0,7
CH ₄	1t ₂	2a ₁	14,1	24,5±0,5	27 ±3
			23,1	36 ±3	
N ₂ O	2π	7σ	12,9	24,4±0,5	22,9±0,7
			16,4	26,4±0,7	
C ₂ H ₂	1π _u	3σ _g	11,4	22,7±0,5	22,2±0,7
			16,6	27,4±0,7	

(a) valeurs dans la molécule neutre d'après Turner et al^(T6)

(b) valeurs dans la molécule ionisée dans la première orbitale de valence

(c) valeurs dans la molécule ionisée dans la seconde orbitale de valence.

Rapport du potentiel d'ionisation double au potentiel d'ionisation simple

Il a été remarqué (Durup^(D14)) qu'il existe un rapport constant entre le premier potentiel d'ionisation double et le premier potentiel d'ionisation simple de molécules chimiquement voisines. Les résultats obtenus ici permettent de confirmer ce fait. Le tableau IX.3 donne pour les molécules étudiées, la valeur de ce rapport.

Tableau IX.4

Rapport du potentiel d'ionisation double au potentiel d'ionisation simple

Molécules	Premier I^{++} , eV ^(a)	Premier I^+ , eV ^(b)	Rapport
CH ₄	38,6	14,0	2,75
C ₂ H ₆	33,4	12,0	2,8
C ₃ H ₈	31,5	11,1 ^{*(c)}	2,8
C ₂ H ₂	34,1	11,4	3,0
C ₂ H ₄	31,8	10,5	3,0
C ₆ H ₆	26,2	9,25 [*]	2,85
CH ₃ OH	33,2	10,85 ^{*(c)}	2,8
H ₂ O	41,8	12,6	3,3
NH ₃	35,3	10,85	3,25
N ₂ O	37,3	12,9	2,9
C ₂ N ₂	35,5	13,4	2,65

* Valeur adiabatique de I^+ (a) cf tableau IX.1

(b) réf.T6 (c) réf.F12

CONCLUSION

L'étude des processus de double transfert de charge entre des protons rapides et des atomes de gaz rares ou quelques molécules diatomiques nous a permis de confirmer la nature de ces processus et de vérifier la validité des règles de sélection que nous proposons pour les transitions électroniques entre les états neutres et doublement ionisés de l'atome ou de la molécule cible. Quand l'ion projectile est diffusé à angle nul la première de ces règles est la règle de conservation du spin qui est une règle stricte pour les cibles constituées d'atomes légers ; la seconde porte sur la symétrie des états d'une molécule diatomique interdisant les transitions entre états de symétrie Σ^+ et Σ^- .

Nous pensons avoir ensuite montré que l'étude des processus de double transfert de charge entre protons rapides et molécules polyatomiques constituait effectivement une méthode de mesure de l'énergie des états électroniques des ions doublement chargés résultant de l'arrachement d'électrons des orbitales de valence. L'application des règles de sélection sur le spin et sur la symétrie des états et une description approchée des états des ions doubles nous a permis de proposer, pour les molécules à symétrie élevée qui ont un nombre restreint d'orbitales de valence, une identification des états atteints. Il est à remarquer que nos données expérimentales fournissent alors des valeurs d'énergies orbitales pour l'ion une fois chargé dans ses deux premiers états électroniques. La mesure du premier potentiel d'ionisation double permet par ailleurs, jointe à la détermination des énergies orbitales par la méthode dite ESCA^(S9), de déterminer dans quelles molécules l'effet Auger en couche L_I de C,N,O est énergétiquement possible (exemples C_6H_6 , O_2 , peut-être CH_3OH). Nous espérons

dans l'avenir préciser et développer cette spectroscopie des états des molécules doublement ionisées.

Enfin remarquons que l'étude des processus semblables entre un ion positif quelconque et un atome cible connu, comme par exemple l'argon, peut permettre d'étudier les états de l'ion négatif correspondant pour autant que leur durée de vie par rapport à l'autodétachement soit supérieure à la microseconde.

BIBLIOGRAPHIE

- A1 ADAMCZYK B., BOERBOOM A.J.H., SCHRAM B.L. et KISTEMAKER J. (1966) J.Chem.Phys., 44, 4640
- A2 AFFROSSIMOV V.V., MAMAEV Yu.A., PANOV M.N. et FEDORENKO N.V. (1969) Soviet Physics JETP, 28, 52
- A3 ALLISON S.K. (1958) Rev.Mod.Phys., 30, 1137
ALLISON S.K. et GARCIA-MUNOZ M. (1962) "Atomic and Molecular Processes" Ed.D.R.Bates, p.721-782, Academic Press, New-York
- A4 APPELL J., DURUP J. et HEITZ F. (196) Adv.Mass Spectrometry, vol.III, p.457, Pergamon Press
- A5 APPELL J. (1967) Thèse de spécialité, Paris
- A6 ARENTS J. et ALLEN L.C. (1970) J.Chem.Phys., 53, 73
- A6 ARRIGHINI G.P., GUIDOTTI C. et SALVETTI O. (1970) J.Chem. Phys., 52, 7037
- A7 ABERTH W. et LORENTS D.C. (1969) Phys.Rev., 182, 162
- A8 ALJOBOURY M.I. et TURNER D.W. (1967) J.Chem.Soc.B, 373
- B1 BARNARD J. et DUNCAN A.B.F. (1971) J.Chem.Phys., 54, 1760
- B2 BARNARD G.P. (1953) "Modern Mass Spectrometry", Publ. Inst.of Physics, London
- B3 BERRY C.E. (1950) Phys.Rev., 78, 597
- B4 BISHOP D.M. et WU A.A. (1971) J.Chem.Phys., 54, 2917
- B5 BLAKE A.J. et CARVER J.H. (1967) J.Chem.Phys., 47, 1038
- B6 BLEAKNEY W. et TATE J.T. (1930) Phys.Rev., 35, 658
BLEAKNEY W. (1930) Phys.Rev., 35, 1180
- B7 BRACHER J., EHRHARDT H., FUCHS R., OSBERGHAUS O. et TAUBERT R. (1963) Adv. in Mass Spectrometry, vol.II, p.285, Pergamon Press

- B8 BREHM B. (1966) Zts f.Naturf., 21a, 196
- B9 BRIGLIA D.D. et RAPP D. (1965) Phys.Rev.Lett., 14, 245
- B10 BRUNDLE C.R., ROBIN M.B. et BASH H. (1970) J.Chem.Phys., 53, 2196
- B11 BUCHDAHL R. (1940) Phys.Rev., 57, 1071
- C1 CADE P.E. et HUO W. (1967) J.Chem.Phys., 47, 621
- C2 CAIRNS R.B., HARRISON H. et SCHOEN R.I. (1971) J.Chem. Phys., 55, 4886
- C3 CARLONE C. et DALBY F.N. (1969) Can.J.Phys., 47, 1945
- C4 CARTWRIGHT D.C., TRAJMAR S., WILLIAM H. et HUESTIS D.L. (1971) Phys.Rev.Lett., 27, 704
- C5 CHANTRY P.J. et SCHULZ G.J. (1964) Phys.Rev.Lett., 12, 449
- C6 CHANTRY P.J. et SCHULZ G.J. (1967) Phys.Rev., 156, 134
CHANTRY P.J. (1968) Phys.Rev., 172, 125
- C7 CHANTRY P.J. (1969) J.Chem.Phys., 51, 3369
- C8 CHUPKA W.A. (1959) J.Chem.Phys., 30, 191
- C9 CHUPKA W.A. et LIFSHITZ C. (1968) J.Chem.Phys., 48, 1109
- C10 CHUPKA W.A. (1968) J.Chem.Phys., 48, 2337
- C11 CLAMPITT R. et DUNNING W.J. (1967) J.Sci.Instr., 44, 336
- C12 CLAYDON C.R., SEGAL G.A. et TAYLOR H.S. (1971) J.Chem. Phys., 54, 3799
- C13 CLEMENTI E. et POPKIE H. (1972) J.Amer.Chem.Soc., 94, 4057
- C14 COLLIN J.E. et DELWICHE J. (1967) Can.J.Chem., 45, 1875
- C15 COMPTON R.N., STOCKDALE J.A. et REINHARDT P.W. (1969) Phys.Rev., 180, 11
- C16 CONDON E.U. (1928) Phys.Rev., 32, 850

- C17 COOLIDGE A.S., JAMES H.M. et PRESENT R.D. (1936)
J.Chem.Phys., 4, 193
- C19 CURRAN R.K. et FOX R.E. (1961) J.Chem.Phys., 34, 1590
- D1 DE CORPO J.J., STEIGER R.P., FRANKLIN J.L. et MARGRAVE
J.L. (1970) J.Chem.Phys., 53, 936
DE CORPO J.J., BAFUS D.A. et FRANKLIN J.L. (1971) J.Chem.
Phys., 54, 1592
DE CORPO J.J. et FRANKLIN J.L. (1971) J.Chem.Phys., 54,
1885
- D2 DIBELER V.H., WALKER J.A. et ROSENSTOCK H.M. (1966)
J.Res.Natl.Bur.Stand , 70A, 459
- D3 DIBELER V.H., KRAUSS M., REESE R.M., HARLEE F.N. (1965)
J.Chem.Phys., 42, 3791
- D4 DICHTBURN R.W. (1955) Proc.Roy.Soc., 229A, 44
- D5 DORMAN F.H. (1964) J.Chem.Phys., 41, 2857
- D6 DORMAN F.H. (1966) J.Chem.Phys., 44, 35
- D7 DORMAN F.H. et MORRISON J.D. (1961) J.Chem.Phys., 35, 575
(1963) J.Chem.Phys., 39, 1906
- D8 DRAKE G.W.F. (1970) Phys.Rev.Lett., 24, 126
- D9 DUNN G.H. et KIEFFER L.J. (1963) Phys.Rev., 132, 2109
- D10 DURUP J. et HEITZ F. (1964) J.Chim.Phys., 61, 470
- D11 DURUP J., FOURNIER P. et PHAM D. (1969) Int.J.Mass. Spec-
trom.Ion Physics, 2, 311
- D12 DURUP J., APPELL J., FEHSENFELD F.C. et FOURNIER P.
(1972) J.Phys.B., 5, L110
- D13 DURUP J., communication privée
- D14 DURUP J., communication privée
- E1 EHRHARDT H. et TEKAAT T. (1964) Zts Naturforsch., 19a,
1382

- E2 EHRHARD H. et KRESLING A. (1967) Stz Naturforsch., 22a, 2036
- E3 EHRHARDT H. et LINDER F. (1967) Zts Naturforsch., 22a, 11, 444
- E4 ELLISON F.O. et SHULL H. (1955) J.Chem.Phys., 23, 2348
- F1 FALLON R.J., TOBIAS I.R. et VANDERSLICE J.T. (1961), J.Chem.Phys., 34, 167
- F2 FIELD F.H. et FRANKLIN J.L. (1957) "Electron Impact Phenomena", Academic Press Inc., New-York
- F3 FINEMAN M.A. et PETROCELLI A.W. (1962) J.Chem.Phys., 36, 25
- F4 FIQUET-FAYARD F. (1957) J.Chim.Phys., 54, 274
- F5 FIQUET-FAYARD F. (1960) J.Chim.Phys., 57, 453
FIQUET-FAYARD F. (1969) Israel J.Chem., 7, 275
- F6 FIQUET-FAYARD F. et GUYON P.M. (1966) Mol.Phys., 11, 17
- F7 FONER S.N. et HUDSON R. L. (1956) J.Chem.Phys., 25, 602
(1962) Adv.Chem.Ser., 36, 34
- F8 FOURNIER P., APPELL J., FEHSENFELD F.C. et DURUP J. (1972) J.Phys.B, 5, L58
- F9 FOX R.E. et HIPPLE J.A. (1948) Rev.Sci.Instr., 19, 462
- F10 FOX R.E. et CURRAN R.K. (1961) J.Chem.Phys., 34, 1595
- F11 FRANKLIN J.L., HIERL P.M. et WHAN D.A. (1967) J.Chem. Phys., 47, 3148
- F12 FRANKLIN J.L., DILLARD J.G., ROSENSTOCK H.M., HERRON J.T., DRAXL K. et FIELD F.H., "Ionization Potentials, Appearance Potentials and heats of formation of gaseous positive Ions" (1969) Nat.Bur.Stand., Washington D.C.
- F13 FROST D.C. et McDOWELL C.A. (1958) Can.J.Chem., 36, 39
- F14 FUCHS R. et TAUBERT R. (1964) Zts Naturforsch., 19a, 494
- F15 FUCHS R. et TAUBERT R. (1964) Zts Naturforsch., 19a, 1181

- F16 FUCHS R. et TAUBERT R. (1965) Zts Naturforsch., 20a, 824
- F17 FUCHS R. (1966) Zts Naturforsch., 21a, 2069
- F18 FEHSENFELD F.C., DURUP J. et APPELL J., à paraître
- G1 GASPAR R., TANNASSY-LEUTEIR I. et KRUGLYACK Y. (1962) J.Chem.Phys., 36, 740
- G2 GELTMANN S. (1956) Phys.Rev., 102, 171
- G3 GILMORE F.R. (1965) J.Quant.Spectr. and Radiat.Transfer., 5, 369
- G4 GODDARD III W.A., HUESTIS D.L., CARTWRIGHT D.C. et TRAJMAR S. (1971) Chem.Phys.Lett., 11, 329
- G5 GREEN J.H. et RYAN K.R. (1965) Proc.Roy.Soc.A, 286, 178
- H1 HAGSTRUM H.D. et TATE J.T. (1941) Phys.Rev., 59, 354
- H2 HAGSTRUM H.D. (1951) Rev.Mod.Phys., 23, 185
- H3 HALL R.M.S. (1960) Nature, 187, 683
- H4 HASTED J.B. (1959) J.Appl.Phys., 30, 25
- H5 HAMRIN K., JOHANSSON G., GELINI U., FAHLMAN A., NORDLING C. et SIEGBAHN K. (1968) Chem.Phys.Lett., 1, 613
- H6 HANEY M.A. et FRANKLIN J.L. (1968) J.Chem.Phys., 48, 4093
HANEY M.A. (1969) Thèse, Rice University, Houston Texas
- H7 HANSON E.E. (1937) Phys.Rev., 51, 86
- H8 HARTMANN H. et GEBELEIN H. (1971) Theoret.Chim.Acta, 22, 39
- H9 HERMAN L., FELENBROK P. et HERMAN R. (1961) J.Phys. et Radium, 22, 83
HERZBERG G. "Molecular Spectra and Molecular Structure" Van Nostrand Co Inc.
- H10 (1950) Vol.I "Spectra of Diatomic Molecules"
- H11 (1966) Vol.III "Electronic Spectra and Molecular Structure of Polyatomic Molecules"

- H12 HERZBERG G. (1961) Can J.Phys., 39, 1511
- H13 HERZBERG G. (1961) Proc.Roy.Soc. (London) A262, 291
- H14 HIERL P.M. et FRANKLIN J.L. (1967) J.Chem.Phys., 47, 3154
- H15 HIGUCHI J. (1955) J.Chem.Phys., 23, 2197
- H16 HORSLEY J.A. et FINK W.H. (1969) J.Chem.Phys., 50, 750
- H17 HOYLAND J.R. (1967) J.Chem.Phys., 47, 3556
- H19 HUNT W.J. et GODDARD III W.A. (1969) Chem.Phys.Lett., 3,
414 et 606
- H20 HURLEY A.C. (1962) J.Mol.Spectry, 9, 18
- H21 HUSTRULID A., KUSCH P. et TATE J.T. (1938) Phys.Rev.,
54, 1037
- H22 HOFFMANN R. (1964) J.Chem.Phys., 40, 2047
- J2 JENC F. (1964) Coll.Czech.Comm., 29, 2579
- J3 JOHNS J.W.C. (1963) Can.J.Phys., 41, 209
- J4 JOSHI B.D. (1967) J.Chem.Phys., 46, 875
- J5 JONSSON B. et LINDHOLM E. (1967) Chem.Phys.Lett., 1, 501
- K1 KANDEL R.J. (1954) J.Chem.Phys., 22, 1496
- K2 KARI R.E. et CSIZMADIA I.G. (1967) J.Chem.Phys., 46, 1817
- K3 KALDOR U. et SHAVITT I. (1966) J.Chem.Phys., 45, 888
- K4 KIEFFER L.J. et DUNN G.H. (1967) Phys.Rev., 158, 61
- K5 KIEFFER L.J. et VAN BRUNT R.J. (1967) J.Chem.Phys., 46,
2728
- K6 KLOTS C.E. (1971) J.Phys.Chem., 75, 1526
(1972) Zts Naturforsch., 27a, 553
- K7 KRAUSS M. (1963) J.Chem.Phys., 39, 1575
(1965) J.Res.Natl.Bur.Stand., 68A, 635
- K8 KRESSLING A. (1966) Diplomarbeit Universität de Freiburg

- K9 KUSCH P., HUSTRULID A. et TATE J.T. (1937) Phys.Rev., 52, 843
- K10 KROTO H.W. (1966) J.Chem.Phys., 44, 831
- L1 LECLERC J.C. (1970) Thèse Université de Liège
- L2 LINDHOLM E. (1968) Ark.Fys., 37, 37
- L3 LINDHOLM E. (1969) Ark.Fys., 40, 97, 103, 111, 117, 125
- L4 LIU T.F. et DUNCAN A.B.F. (1968) J.Chem.Phys., 48, 866
- L5 LIU H.P.D. et VERHAEGEN G. (1971) Int.J.Quant.Chem.Symp. 5, 103
- L6 LOZIER W.W. (1930) Phys.Rev., 36, 1285
- L7 LOZIER W.W. (1933) Phys.Rev., 44, 575
- L8 LOZIER W.W. (1934) Phys.Rev., 45, 840
- L9 LOZIER W.W. (1934) Phys.Rev., 46, 268
- M1 MANN M.M., HUSTRULID A. et TATE J.T. (1940) Phys.Rev., 58, 340
- M2 McCULLOH K.E., SHARP T.E. et ROSENSTOCK H.M. (1965) J.Chem.Phys., 42, 3501
- M3 McDIARMID R. (1971) Theoret.Chim.Acta, 20, 282
- M6 McWEENY R. et OHNO K.A. (1960) Proc.Roy.Soc., A255, 367
- M7 MEHLHORN W. (1960) Zts Phys., 160, 247
- M8 MELTON C.E. et RUDOLPH P.S. (1967) J.Chem.Phys., 47, 1771
- M9 MELTON C.E. et HAMILL W.H. (1964) J.Chem.Phys., 41, 546
- M10 MERER A.J., ACHTER E.K., HORANI M. et ROSTAS J. (1969) Can.J.Phys., 47, 1723
- M11 METZGER P.H. et COOK G.R. (1964) J.Chem.Phys., 41, 642
- M12 MOCCIA R. (1964) J.Chem.Phys., 40, 2186
- M13 MODDEMAN W.A., CARLSON J.A., KRAUSE M.O., PULLEN B.P., BULL W.E. et SCHWEITZER G.K. (1971) J.Chem.Phys., 55, 2317

- M14 MOHLER F.L., DIBELER V.H. et REESE R.M. (1954) J.Chem. Phys., 22, 394
- M15 MONAHAN J.E. et STANTON H.E. (1962) J.Chem.Phys., 37 2654
- M16 MOORE C. (1949) "Atomic Energy Levels" Nat.Bur.Stand. Washington D.C.
- M17 MORRISON J.D. (1951) J.Chem.Phys., 19, 1305
- M18 MORRISON J.D. (1964) J.Chem.Phys., 40, 2488
- M19 MASSEY H.S.W. et BURHOP E.H.S. (1969) Electronic and Ionic Impact Phenomena, vol.I, Clarendon Press Oxford
- N1 NEUMANN D. et MOSKOWITZ J. (1968) J.Chem.Phys., 49, 2057
- N2 NEWTON A.S., SCIAMMANA A.F. et THOMAS G.E. (1970) Int. J.Mass Spectry Ion Physics, 5, 465
- N3 NICHOLSON A.J.C. (1965) J.Chem.Phys., 43, 1171
- N4 NAQVI K.R. et BYERS BROWN W. (1972) Internat.J.Quantum Chem., 6, 271
NAQVI K.R. (1972) Chem.Phys.Lett., 15, 634
- O1 OLMSTED III J., STREET Jr K. et NEWTON A.S. (1964) J.Chem.Phys., 40, 2114
- O2 O'NEIL S.V., SCHAEFFER III H.F. et BENDER C.F. (1971) J.Chem.Phys., 35, 162
- O3 OZENNE J.B. (1969) Mémoire d'ingénieur des Arts et Métiers Paris
- P1 PETERS D. (1964) J.Chem.Phys., 41, 1046
- P2 PEYRIMOFF S.D., BUENKER R.J., ALLEN L.C. (1966) J.Chem. Phys., 45, 734
- P3 PHAM D. et COTTIN M. (1961) J.Chim.Phys., 58, 803
PHAM D. (1965) Thèse Université de Paris
- P4 PRICE W.C. (1936) J.Chem.Phys., 4, 147

- P5 PRICE W.C. et SUDGEN T.M. (1948) Trans.Farad.Soc., 44, 108
- R1 RABALAIS J.N., BERGMARK T., WERNE L.O., KARLSSON L. et
SIEGBAHN K. (1971) Phys.Scripta, 3, 13
- R2 REESE R.M. et HIPPLE J.A. (1949) Phys.Rev., 75, 1332
- R3 ROSENSTOCK H.M., WALLENSTEIN M.B., WAHRHAFTIG A.L. et
EYRING H. (1952) Proc.Nat.Acad.Sci.Washington D.C., 38,
667
ROSENSTOCK H.M. et KRAUSS M. (1963) Adv. in Mass Spec-
trometry vol.III, 251, edit.R.M.Elliott
McCULLOK K.E., SHARP T.E. et ROSENSTOCK H.M. 1965, J. Chem.
- R4 Phys., 42, 3501
- R5 ROUSSEL M. et JULIENNE A., communication privée
ROUSSEL M. (1972) Thèse de Spécialité Université de
Paris XI
- R6 ROWLAND C.G., ELAND J.H.D. et DANBY C.J. (1969) Int.J.
Mass.Spectry & Ion Phys., 2, 457
- R7 RYAN K.R. et GREEN J.H. (1965) J.Sci.Instr., 42, 461
- S1 SAMSON J.A.R. et COOK G.R. (1959) Bull.Amer.Phys.Soc.,
4, 459
- S2 SCHRYBER U. (1966) Helv.Phys.Acta, 39, 562
- S3 SCHULZ G.J. (1959) Phys.Rev., 113, 816
- S4 SCHULZ G.J. (1960) J.Chem.Phys., 33, 1661
- S5 SCHULZ G.J. (1961) J.Chem.Phys., 34, 1778
- S6 SCHULZ G.J. (1962) Phys.Rev., 128, 178
- S7 SCHUTTEN J., DE HEER F.S., MOUSTAFA H.R., BOERBOOM A.J.H.
et KISTEMAKER J. (1966) J.Chem.Phys., 44, 3924
- S8 SHULER K.E. (1953) J.Chem.Phys., 21, 624
- S9 SIEGBAHN J., NORDLING C., JOHANSSON G., HEELMAN J.,
HEDEN P.F., HAMRIN K., GELIUS U., BERGMARK T., WERME
L.O., MANNE R. et BAER Y. (1969) "ESCA applied to free
molecule" North Holland Publ.Co

- S10 SJOGREN H. (1962) Ark.Fys., 22, 437
 SJOGREN H. et LINDHOLM E. (1963) Phys.Lett., 4, 85
 SJOGREN H. (1967) Ark.Fys., 33, 597
- S11 SMITH L.G. (1937) Phys.Rev., 51, 263
- S12 SMYTH H.D. et MUELLER D.W. (1933) Phys.Rev., 43, 116
- S13 SOC AUNG, PITZER R.M. et CHAN S.I. (1968) J.Chem.Phys.,
49, 2071
- S14 SPOHR R. et VON PUTTKAMER E. (1967) Zts Naturforsch.,
22a, 705
- S15 SPOHR R., BERGMARK T., MAGNUSSON N., WERME L.O., NORDLING
 C. et SIEGBAHN K. (1970) Phys.Scripta, 2, 31
- S16 STALHERM D., CLEFF B., HILLIG H. et MEHLHORN W. (1969)
 Zts Naturforsch., 24a, 1728
- S17 STANTON H.E. (1959) J.Chem.Phys., 30, 1116
- S18 STANTON H.E. et MONAHAN J.E. (1964) J.Chem.Phys., 41,
 3694
- S20 STUCKBAUER R. et INGRAM M.G. (1971) J.Chem.Phys., 54,
 2242
- T1 TATE J.T. et LOZIER W.W. (1932) Phys.Rev., 39, 254
- T2 TAUBERT R. (1964) Zts Naturforsch., 19a, 484
- T3 TAUBERT R. (1964) Zts Naturforsch., 19a, 911
- T4 TOBUREN L.H. et NAKAI M.V. (1969) Phys.Rev., 177, 191
- T5 TSUCHIYA T. (1962) J.Chem.Phys., 36, 568
 (1962) Bull.Chem.Soc.Jap., 35, 1221
 (1963) Bull.Chem.Soc.Jap., 36, 1290
 (1964) Bull.Chem.Soc.Jap., 37, 1308
- T6 TURNER D.W., BAKER C., BAKER A.D. et BRUNDLE C.R. (1970)
 "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley Inter-
 science, London
- V1 VAN BRUNT R.J. et KIEFFER L.J. (1970) Phys.Rev., A2, 1293

- V2 VAN NEUMANN J. et WIGNER E.P. (1929) Zts Physik, 30, 467
- V3 VEDENEYEV V.I., GURVICH L.V., KONDRAT'YEV V.N., MEDVEDEV V.A. et FRANKEVICH Ye.L. (1966) "Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities" Edward Arnold Ed., London
- W1 WAINFAN N., WALKER W.C. et WEISSLER G.L. (1955) Phys.Rev., 99, 542
- W2 WALLACE L. (1962) Astrophys.J.Suppl., 7, 165
- W3 WANNIER G.H. (1953) Phys.Rev., 90, 817
- W4 WATANABE K. et ZELIKOFF M. (1953) J.Opt.Soc.Amer., 43, 753
- W5 WATANABE K. (1957) J.Chem.Phys., 26, 542
WATANABE K., NAKAYAMA T., MOTTI J. (1962) J.Quant.Spectry & Radiat.Transfer, 2, 369
WATANABE K. et JURSA A.S. (1964) J.Chem.Phys., 41, 1650
- W6 WIGNER E. (1948) Phys.Rev., 73, 1002
- W7 WILLIAMS J.F. (1966) Phys.Rev., 150, 7
- W8 WITTEBORN F.C. et ALI D.E. (1971) Bull.Amer.Phys.Soc., 16, 208 et communication privée.

ANNEXE I

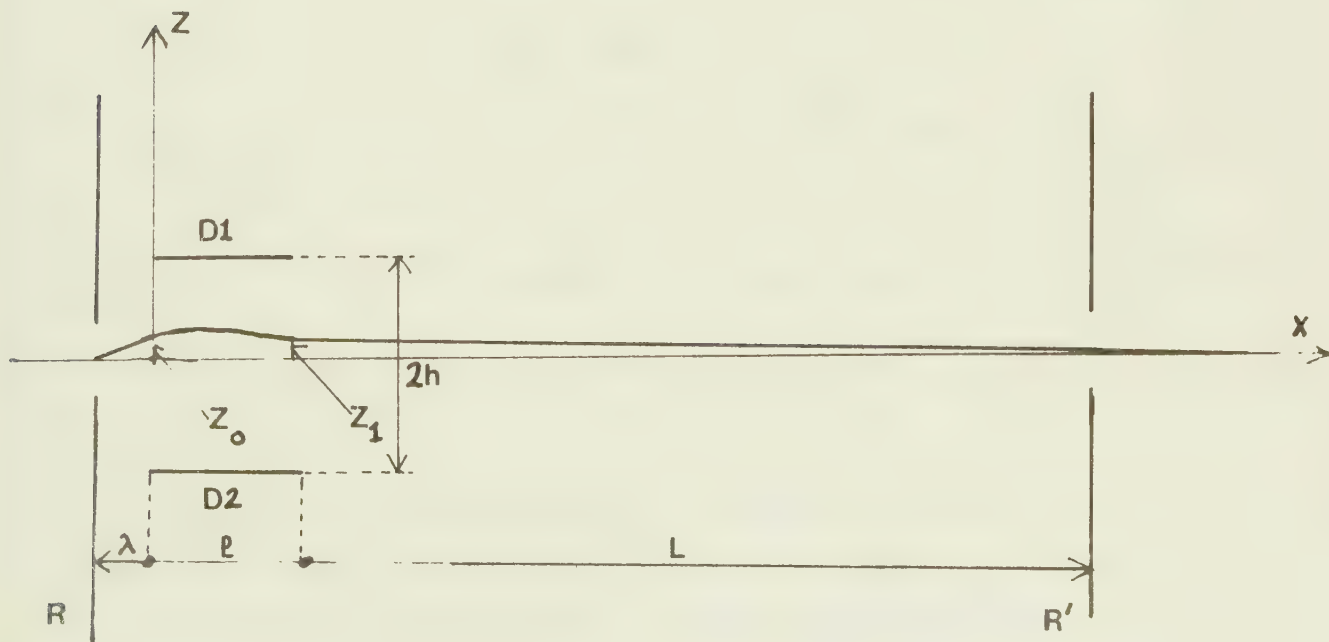
LA METHODE DE DEVIATION

Nous voulons démontrer qu'entre la différence de potentiel U appliquée aux plaques D_1 et D_2 , la tension V sous laquelle ont été accélérés les ions et l'énergie cinétique E_Z correspondant à leur composante de vitesse initiale u_Z il existe la relation :

$$E_Z = U^2 / a^2 V ;$$

nous examinerons simultanément comment on peut déterminer la valeur du coefficient a .

Le système déflecteur est représenté sur la figure ci-dessous ; les différentes longueurs intervenant dans les calculs y sont indiquées.



Nous considérons en première approximation que le champ électrique est rigoureusement nul à l'extérieur des plaques $D_1 D_2$.

L'origine des axes X et Z et l'origine du temps sont prises à l'entrée des plaques $D_1 D_2$.

Au temps $t = 0$, on a :

$$X = 0$$

$$v_X = \sqrt{\frac{2e}{m}} V \quad (1)$$

où e et m sont la charge et la masse de l'ion,

$v_Z = u_Z$ la vitesse que nous mesurons.

$$Z = Z_0 = \lambda \frac{u_Z}{v_X} \quad (2)$$

Durant leur trajet entre les plaques, c'est-à-dire pour $0 \leq x < \ell$, les ions sont soumis à une force suivant Z :

$$F_Z = e E_Z = e \frac{U}{2h} = m \gamma_Z \quad (3)$$

γ_Z est l'accélération

E_Z est le champ électrique entre les plaques

U est la d.d.p. entre les plaques

$2h$ est la distance entre ces plaques,

et leur vitesse v_Z suivant Z devient :

$$v_Z(x) = u_Z - \gamma_Z t_X$$

$$\text{avec } t_X = x/v_X = x / \left[\frac{2e}{m} V \right]^{1/2} \quad (4)$$

A la sortie des plaques ($x = \ell$), on a :

$$v_Z(\ell) = v_{Z1} = u_Z - \gamma_Z t_\ell \quad (5)$$

$$\text{et} \quad Z_1 = Z_0 + u_Z t - \frac{1}{2} \gamma_Z t_\ell^2 \quad (6)$$

Il y aura focalisation en R' si :

$$\frac{Z_1}{v_{Z1}} = \frac{L}{v_X} \quad (7)$$

On obtient alors à l'aide de (2), (5), (6) et (7) :

$$u_Z = \gamma_Z t_\ell \frac{1 + \frac{\ell}{2(L-\ell)}}{1 - \frac{\lambda}{L-\ell}} \quad (8)$$

ce qui donne en remplaçant γ_Z par sa valeur tirée de (3) et t_ℓ par sa valeur calculée à l'aide de (4), et en notant que

$$\frac{1}{2} m u_Z^2 = e E_Z, \quad (9)$$

$$E_Z = \frac{U^2 \ell^2}{16h^2 \cdot v} \left[\frac{1 + \frac{\ell}{2(L-\ell)}}{1 - \frac{\lambda}{L-\ell}} \right]^2$$

soit

$$E_Z = \frac{U^2}{a^2 v} \quad (10)$$

avec

$$a = \frac{4h}{\ell} \left[\frac{1 - \frac{\lambda}{L-\ell}}{1 + \frac{\ell}{2(L-\ell)}} \right] \quad (11)$$

Dans le montage utilisé : $2h = 8,3 \text{ mm}$

$\ell = 20 \text{ mm}$

$\lambda = 3 \text{ mm}$

$L = 1000 \text{ mm}$

ce qui donne :

$$a = 0,82$$

Le facteur "de correction" de a qui est indiqué entre crochet vaut ici 0,986.

Le champ électrique n'est pas rigoureusement nul à l'extérieur des plaques. Nous simplifierons le calcul dans ce cas en supposant que $v_Z = 0$ pour $X = l$ ce qui revient à négliger le facteur de correction dans l'expression (11) donnant a. En tout point on a :

$$F_Z = e \frac{\partial V_Z(x)}{\partial Z} = m \gamma_Z \quad (12)$$

et le mouvement suivant X étant uniforme on a :

$$dx = v_X dt \rightarrow dt = dx \sqrt{\frac{m}{2eV}} \quad (13)$$

L'équation du mouvement suivant Z s'écrit :

$$v_Z(t) = u_Z - \int_0^t \gamma dt \quad (14)$$

ou

$$v_Z(x) = u_Z - \int_0^x \frac{e}{m} \frac{\partial V_Z(x)}{\partial Z} \sqrt{\frac{m}{2eV}} dx \quad (15)$$

ce qui donne finalement :

$$u_Z = \int_0^{l'} \left[\frac{e}{2mV} \right]^{1/2} \frac{\partial V_Z}{\partial Z} dx \quad (16)$$

La disposition symétrique du potentiel entre les plaques permet d'écrire

$$V_Z(x) = U \cdot \phi_Z(x) \quad \text{où} \quad \phi_Z(x) \text{ est un nombre pur.} \quad (17)$$

A l'aide de (9) et de (17) la relation (16) s'écrit :

$$r_Z = \frac{U^2}{4V} \left[\int_0^{\ell'} \frac{\partial \phi_Z(x)}{\partial Z} dx \right]^2, \quad (18)$$

alors le coefficient a définit par (10) s'écrit :

$$a = \frac{2}{\int_0^{\ell'} \frac{\partial \phi_Z(x)}{\partial Z} dx}$$

La mesure à l'aide d'un modèle rhéographique du système déflecteur de la fonction $\phi_Z(x)$ permet par intégration graphique de calculer a, on obtient :

$$a = 0,69 \pm 0,05$$

Nous pouvons vérifier la validité de cette valeur en mesurant la distribution d'énergie d'un ion parent qui est une distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$p(u_Z) du_Z = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{1/2} \exp \left[- \frac{mu_Z^2}{2kT} \right] du_Z$$

$p(u_Z) du_Z$ est le courant d'ions i mesuré pour la valeur de U correspondant à u_Z .

$$\ln i = - \frac{E_Z}{kT} + \frac{1}{2} \ln \frac{m}{2\pi kT};$$

En remplaçant E_Z par son expression en fonction de U (10) on a :

$$\ln i = - \frac{U^2}{a^2 V} \frac{1}{kT} + \frac{1}{2} \ln \frac{m}{2\pi kT}$$

Si on trace la courbe $\ln i$ en fonction de U^2 on obtient donc une droite dont la pente permet de calculer a ,

connaissant la température T de la source d'ions :

$$a = \sqrt{\frac{p}{kTV}}$$

En étudiant la distribution thermique des ions des gaz rares on a pu déterminer

$$a = 0,69 \pm 0,03 \quad (\text{cf A5})$$

ANNEXE II

CALCUL DU TEMPS DE PARCOURS DES IONS

Le temps que mettent les ions à parcourir un trajet L dans une direction X où le potentiel varie selon une loi $V(x)$ se calcule de la manière suivante :

$$\vec{F} = e\vec{E} = m\vec{\gamma}$$

F est la force

avec
$$E = \frac{dV(x)}{dx}$$

E le champ électrique

γ l'accélération et

m la masse de l'ion

$$dx = v_x dt$$

v_x vitesse au point x

$$eV(x) = \frac{1}{2} m v_x^2 \quad v_x = \sqrt{\frac{2eV(x)}{m}}$$

ce qui entraîne

$$dt = dx \sqrt{\frac{m}{2eV(x)}}$$

et

$$t_L = \sqrt{\frac{m}{2e}} \int^L \frac{dx}{[V(x)]^{1/2}}$$

ou encore appelant θ le temps réduit :

$$\theta_L = t_L \sqrt{\frac{2e}{m}} \quad \text{on a}$$

$$\theta_L = \int^L \frac{dx}{[V(x)]^{1/2}}$$

Si $V(x)$ est une fonction linéaire : $V(x) = ax + b$

$$V(x_1) = ax_1 + b$$

$$V(x_2) = ax_2 + b$$

$$\text{d'où} \quad a = \frac{V(x_2) - V(x_1)}{x_2 - x_1}$$

$$b = V(x_1) - \frac{x_1}{x_2 - x_1} (V(x_2) - V(x_1))$$

et

$$\theta = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\left[\frac{V(x_2) - V(x_1)}{x_2 - x_1} (x - x_1) + V(x_1) \right]^{1/2}}$$

Soit avec le changement de variable

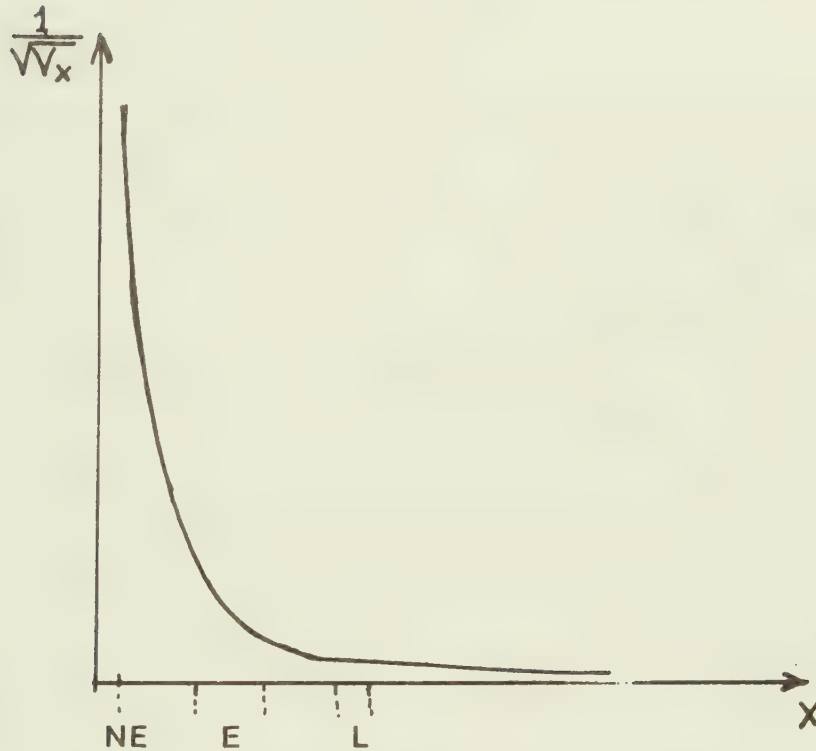
$$X = x - x_1$$

$$\theta = \int_0^{x_2 - x_1} \frac{dX}{\left[V(x_1) + \frac{V(x_2) - V(x_1)}{x_2 - x_1} X \right]^{1/2}}$$

d'où

$$\theta = \frac{2(x_2 - x_1)}{\sqrt{V(x_2)} + \sqrt{V(x_1)}}$$

Si $V(x)$ est une fonction quelconque on intégrera graphiquement la fonction $1/\sqrt{V(x)}$, après avoir déterminé $V(x)$ à l'aide d'un modèle rhéographique.



Variation de $1/\sqrt{V(x)}$ dans la source d'ions
décrite dans le texte (fig. II.2)

Pour le temps de trajet des ions de leur région de formation à la fente R on obtient ainsi

$$\theta \approx 5 \text{ mm/V}^{1/2}$$

Le temps en seconde sera donné par la relation

$$t = 0,72 \cdot 10^{-7} \theta \cdot \sqrt{\frac{M}{e}}$$

avec M en unité de masse atomique et e en unité de charge élémentaire.

Dans nos conditions expérimentales le temps de parcours pour un proton est :

$$t_{H^+} \approx 0,35 \cdot 10^{-6} \text{ secondes.}$$

ANNEXE III

PROGRAMME DE TRAITEMENT DES DONNEES

```

    DIMENSION M(100,150),A(150),B(150),C(100,15),CL(100),S(70),T(70,15
10),X(10),D(15),G(15)
    COMMON E(150),TL(150)
    DIMENSION NOA(150),NOE(150),PA(10),RPENA(10),RORD(10),RPEN(10),ABI
1M(10),KDEB(10),KBREAK(10)
    DIMENSION TITRA(7),TITRB(7)
    READ 990,(TITRA(K),K=1,7)
    READ 990,(TITRB(K),K=1,7)
990 FORMAT(7A6)
    READ 980,EMIN,CO,JM,IM,RES,TOT,ADA
980 FORMAT(F5.2,F6.4,2I3,2F3.0,F5.3)
C RES MASSE DU FRAGMENT NEUTRE
C TOT MASSE DE LA MOLECULE
C CO COEFFICIENT CALCUL DE L ENERGIE CINETIQUE S(IR)
C ADA CORRECTION DE DISCRIMINATION
    READ 5,((M(I,J),I=1,IM),J=1,JM)
5 FORMAT(I6,10I7)
C M(I,J) COURANT D IONS MESURE
C I INDICE SUR LA VITESSE DE L ION MAXIMUM IM
C J INDICE SUR L ENERGIE DES ELECTRONS MAXIMUM JM
    READ 15,(A(J),J=1,JM)
15 FORMAT(20F4.1)
C A(J) FACTEUR NORMALISATION EN COURANT D ELECTRONS
    READ 20,(B(J),J=1,JM)
20 FORMAT(20F4.2)
C B(J) FACTEUR NORMALISATION EN PRESSION
    IRM=70
    DO 150 IR=1,IRM
150 S(IR)=0.1*FLOAT(IR)
    RAP =RES/TOT
    DO 30 J=1,JM
    DO 35 I=1,IM
35 C(I,1)=FLOAT(M(I,J))*B(J)/A(J)
C LISSAGE DES COURBES A ENERGIE ELECTRONS FIXE
    DO 45 N=1,14
    C(1,N+1)=C(1,N)
    C(IM,N+1)=C(IM,N)
    C(2,N+1)=(C(1,N)+3.*C(2,N)+3.*C(3,N)-C(4,N))/6.
    C(IM-1,N+1)=(-C(IM-3,N)+3.*C(IM-2,N)+3.*C(IM-1,N)+C(IM,N))/6.
    IS=IM-2
    DO 45 I=3,IS
45 C(I,N+1)=(-C(I-2,N)+4.*C(I-1,N)+6.*C(I,N)+4.*C(I+1,N)-C(I+2,N))/12
1.
    DO 50 I=1,IM
50 CL(I)= C(I,15)
C RECHERCHE DU MAXIMUM
    D(1)=-CL(2)+CL(1)
    DO 65 I=2,15
65 D(I)=(-CL(I-1)+27.*CL(I)-27.*CL(I+1)+CL(I+2))/24.
    DO 70 I=1,15
70 G(I)=-1.
    IN=3
    DO 95 I=1,15
    IF(IN-2)75,80,80

```

```

75 IF(D(I))95,95,85
80 IF(D(I))90,90,95
85 G(I)=FLOAT(I)-D(I)/(D(I)-D(I-1))
   IN=3
   GO TO 95
90 IN=1
95 CONTINUE
   P=1.E-05
   H=0.
   DO 105 I=1,15
   IF (G(I)) 105,105,100
100 H=H+G(I)
   P=P+1.
105 CONTINUE
   Q=H/P+0.5
   K=J

```

C CALCUL PAR INTERPOLATION DE LA DISTRIBUTION D ENERGIE CINETIQUE

```

DO 30 IR=1,IRM
U=Q+SQRT(RES/TOT*S(IR)/CO)
I=IFIX(U)
Z=U-FLOAT(I)

```

```

30 T(IR,K)=(CL(I-1)-3.*CL(I)+3.*CL(I+1)-CL(I+2))/2.*Z**2+(-CL(I-1)+2.
1*CL(I)-CL(I+1))*Z+(2.*CL(I-1)+3.*CL(I)-6.*CL(I+1)+CL(I+2))/6.+SQRT
2(S(IR)*RAP)*ADA*((-CL(I-1)+3.*CL(I)-3.*CL(I+1)+CL(I+2))/6.*Z**3+(C
3L(I-1)-2.*CL(I)+CL(I+1))/2.*Z**2+(-2.*CL(I-1)-3.*CL(I)+6.*CL(I+1)-
4CL(I+2))/6.*Z+CL(I))

```

C IMPRESSION DES DISTRIBUTIONS POUR 8 VALEURS DE L'ENERGIE ELECTRONIQUE

```

PRINT 1601
1601 FORMAT (1H1)
KW=IFIX((24.-EMIN)/0.2)+1
DO 530 IR=1,IRM
DO 540 K=1,8
J=(K-1)*10+KW
540 X(K)=T(IR,J)
PRINT 550, (S(IR), (X(K), K=1,8), T(IR, JM))
550 FORMAT(2XF3.1,9E12.3)
530 CONTINUE

```

C IMPRESSION DES COURBES D'APPARITION

```

IC=0
DO 560 IR=1,IRM
XMAX=T(IR, JM)*1.2
XMIN=-XMAX/50.
DELTA=XMAX-XMIN
DO 570 J=1, JM
570 X(J)=T(IR, J)
CALL GRILLE(XMIN, DELTA, XMAX)
DO 560 J=1, JM
CALL COURBE(IC, X(J), 1HX)
560 CONTINUE
CALL RESTAU
PRINT 1601
PRINT 1600, (TITRA(K), K=1, 7)
PRINT 1600, (TITRB(K), K=1, 7)
1600 FORMAT(25X7A6)
PRINT 1601
CE=0.43
CI=26.7
MA=9
PN=2
RKSI=0.02
DAM=CI*D.025
AC=0.017*CI

```

```

COM=CI*0.14
DAMA=0.025*CI
NH=8
NC=10
C CI COEFF DE NORMALISATION DES T(J)
C EMIN ENERGIE MINIMUM DES ELECTRONS
C K INDICE SUR ENERGIE ELECTRONS (ABSCISSE) KM =MAX
  KM=2448
C ENERGIE ELECTRONS EN CM A PARTIR DE E(1), CE=PAS EN CM POUR 0.2 EV
  E(1)=0.
  DO 1000 K=2, KM
1000 E(K)=E(K-1)+CE
C TL(K)=COURANT D'IONS NORMALISE EN CM (ORDONNEE)
  DO 1001 K=1, 8
1001 TL(K)=0.
C
C MODELE SUR LES COIMBES D'APPARITION INDICE IR POUR ENERGIE CINETIQUE S(IR)
  DO 2000 IR=1, IRM
C ***BOUCLE NORMALISATION DE LA COURBE DES TL(K)***
  DO 1010 K=9, KM
  J=K-8
  1010 TL(K)=(T(IR, J)/T(IR, JM))*CI
C ***EXTRACTION POINTS ABERRANTS***
C COM ECART MAX ADMIS (COM = A)
C CM ECART DU POINT TESTE A SA VALEUR PREVUE A PARTIR DE LA DROITE DES MOINDRES
C CARRÉS SUR LES NH POINTS PRECEDENTS (NH=n)
  K=NH
1015 K=K+1
  IF (KM-K) 1060, 1070, 1070
1070 K1=K-NH
  K2=K-1
  CALL MOINCA (K1, K2, PEN, ORD)
  CM=ABS(TL(K)-PEN*E(K)-ORD)
  IF (COM-CM) 1020, 1030, 1030
C NOA(K) =1 SI POINT ABERRANT =0 SI POINT BON
1030 NOA(K)=0
  GO TO 1015
C POINT K ABERRANT
1020 L=K
1040 NOA(L)=1
  TL(L)=PEN*E(L)+ORD
  L=L+1
  IF (KM-L) 1060, 1050, 1050
1050 CM=ABS(TL(L)-PEN*E(L)-ORD)
  IF (COM-CM) 1040, 1045, 1045
1045 NOA(L)=0
  K=L
  GO TO 1015
1060 CONTINUE
  DO 1061 K=1, KM
1061 NOE(K)=0
C JN NUMEROTAGE DES DROITES
  JN=0
  KFIN =2
C ***RECHERCHE DU PREMIER BREAK***
C DM1 SOMME DES ECARTS POINTS EXPERIMENTAUX DROITE PRECEDENTE
C MA NOMBRE DE POINTS CONSIDERES (MA=m)
C NH INDICE DERNIER POINT TESTE
C DM VALEUR MOYENNE DE L'ECART

```

```

C DAM ECART MINIMUM NECESSAIRE
  KMM=KM-NC+1
  DO 1100 K=9,KMM
  DM1=0.
  NM=K+MA-PN-1
  NM1=K-PN
  DO 1110 N=NM1,NM
1110 DM1=DM1+TL(N)
  DM=DM1/FLOAT(MA)
  IF(DM-DAM)1100,1100,1130
1130 J1=K
  GO TO 1150
1100 CONTINUE
C LE PREMIER BREAK N(A PU ETRE DETECTE SUR KM-NC+1 POINTS
  KFIN=1
  GO TO 1590
1150 JN=JN+1
  NI=J1+NC-1
  KBREAK(JN)=J1
C KBREAK INDICE AMORCAGE D'UN BREAK
C ***TEST SEGMENT DE DROITE S'AMORCE***
C JINDICE DU DERNIER POINT CONSIDERE
C NC NOMBRE MINIM DE POINTS
C NA NOMBRE DE POINTS
C LM INDICE DU PREMIER POINT CONSIDERE
  DO 1200 J=NI,KM
  LM1=J-NC+1
  DO 1200 LM=J1,LM1
  NA=J-LM+1
C ECM ECART MOYEN MAXIMUM ADMIS
C EC1 SOMME DES ECARTS
C EC MOYENNE DES ECARTS
  ECM=CI*RKSI*(FLOAT(NA)/FLOAT(NC))*0.5
C MOINCA CALCUL DROITE MOINDRES CARRES'PEN=PENTE ORD=ORDONNEE ORIGINE
  CALL MOINCA(LM,J,PEN,ORD)
  ECI=0.
  DO 1160 K=LM,J
1160 EC1=EC1+ABS(TL(K)-PEN*E(K)-ORD)
  EC=EC1/FLOAT(NA)
  IF(ECM-EC)1200,1175,1175
C KDEB(JN) INDICE AMORCAGE D'UNE DROITE JN
1175 KDEB(JN)=LM
  NI=J
  GO TO 1300
1200 CONTINUE
C KDEB(JN)=0 INDIQUE QUE LA DROITE JN N'A PU ETRE TRACEE
  KDEB(JN)=0
  RPEN(JN)=2.
  RORD(JN)=3.
  GO TO 1500
C ***TEST APPARTENANCE DU POINT SUIVANT A LA DROITE OU BREAK***
C ** ADDITION DU POINT TESTE A LA DROITE ET TEST DU POINT SUIVANT OU RENVOI A
C TEST SEGMENT DE DROITE S'AMORCE
1300 NO=KDEB(JN)
  NBM=KM-MA+PN+1
  DO 1350 NB=NI,NBM
  ECARTS DES POINTS LES PLUS ELOIGNES DE LA DROITE ET RECALCUL
  ACI ECART DU POINT TESTE A LA DROITE
C AC ECART MAXIMUM ADMIS
C NOE(K)=0 SI LE POINT EST CONSERVE =2S'IL EST EXTRAIT

```

```

NW=0
SA=0.
SB=0.
SC=0.
SD=0.
DO 1260 NY=NO,NB
ACI=ABS(TL(NY)-PEN*E(NY)-ORD)
IF (ACI-AC) 1250,1250,1255
1255 NOE(NY)=2
GO TO 1260
(1250) SA=SA+E(NY)
SB=SB+E(NY)*E(NY)
SC=SC+TL(NY)
SD=SD+TL(NY)*E(NY)
NW=NW+1
NOE(NY)=0
1260 CONTINUE
IF (NW-1) 1270,1270,1290
1270 RPEN(JN)=10.
RORD(JN)=11.0
GO TO 1500
1290 SQ=FLOAT(NW)*SB-SA*SA
PEN=(FLOAT(NW)*SD-SA*SC)/SQ
ORD=(SB*SC-SA*SD)/SQ
C TEST DU POINT NB+1, SUR MA POINTS DE L1 A L2
L1=NB+1-PN
L2=L1+MA-1
DM1=0.
DO 1310 K=L1,L2
1310 DM1=DM1+TL(K)-PEN*E(K)-ORD
DM=DM1/FLOAT(MA)
IF (DM-DAM) 1210,1210,1220
1210 IF (DM) 1235,1230,1230
1235 ADM=ABS(DM)
IF (ADM-DAMA) 1230,1230,1240
C POINT NB+1 APPARTIENT A LA DROITE QUE L'ON RECALCULE
C SANS TENIR COMPTE DES POINTS EXCLUS PRECEDEMMENT
1230 NN=NB+1
NZ=0
SA=0.
SB=0.
SC=0.
SD=0.
DO 1231 NY=NO,NN
IF (NOE(NY)-2) 1233,1231,1231
1233 SA=SA+E(NY)
SB=SB+E(NY)*E(NY)
SC=SC+TL(NY)
SD=SD+TL(NY)*E(NY)
NZ=NZ+1
1231 CONTINUE
SQ=FLOAT(NZ)*SB-SA*SA
PEN=(FLOAT(NZ)*SD-SA*SC)/SQ
ORD=(SB*SC-SA*SD)/SQ
GO TO 1350
C ENSEMBLE NB+1 A NB+3 S'ECARTE NEGATIVEMENT PLATEAU
1240 RPEN(JN)=PEN
RORD(JN)=ORD
KFIN=NB+1
GO TO 1500

```

C APPARITION D'UN NOUVEAU BREAK EN NB+1

1220 RPEN(JN)=PEN

RORD(JN)=ORD

J1=NB+1

IF(KM-(J1+NC-1))1400,1410,1410

1410 GO TO 1150

1400 GO TO 1500

1350 CONTINUE

RPEN(JN)=PEN

RORD(JN)=ORD

C RPEN(J) PENTE RORD(J) ORDONNEE A L ORIGINE DE LA DROITE J

C PA(J) POTENTIEL D APPARITION

C ***CALCUL RESULTATS***

C *CALCUL PA EN VOLTS*

1500 PA(1)=-RORD(1)/APEN(1)/CE*0.2+EMIN-1.6

DO 1510 JA=2,JN

JF=JA-1

1510 PA(JA)=(RORD(JF)-RORD(JA))/((RPEN(JA)-RPEN(JF))/CE*0.2+EMIN-1.6

C *CALCUL DES PENTES ABSOLUES *

DO 1520 JD=1,JN

ABIM(JD)=-RORD(JD)/RPEN(JD)-3.44

1520 RPENA(JD)=RPEN(JD)*T(IR,JM)/CI*CE/0.2

C ***IMPRESSION DES RESULTATS POUR LA COURBE IR ***

1590 PRINT 1606,(IR,S(IR),KFIN)

1606 FORMAT(/10XI3,10XF4.2,20XI3)

PRINT 1610,(NOA(K),K=1,KM)

PRINT 1610,(NOE(K),K=1,KM)

1610 FORMAT(8X120I1/)

IF(KFIN-1)2000,2000,1605

1605 PRINT 1620

1620 FORMAT(2X2HJN,11X2HHPA,11X9HPENTE ABS,4X10HABSC(Y=0),6X5HPENTE,6X7
1HORDB(CM),6X9HIND BREAK,6X10HIND DROITE)

DO 1630 J=1,JN

1630 PRINT 1640,(J,PA(J),RPENA(J),ABIM(J),RPEN(J),RORD(J),KBREAK(J),KDE
1B(J))

1640 FORMAT(2XI2,9XF6.3,7XE11.4,4XE11.4,2XE11.4,1XE11.4,7XI3,12XI3)

2000 CONTINUE

STOP

END

SUBROUTINE MOINCA (L,LM,XPEN,XORD)

COMMON E(150),TL(150)

S1=0.

S2=0.

S3=0.

S4=0.

DO 10 K=L,LM

S1=S1+E(K)

S2=S2+E(K)*E(K)

S3=S3+TL(K)

10 S4=S4+E(K)*TL(K)

QUO=FLOAT(LM-L+1)*S2-S1*S1

XPEN=(FLOAT(LM-L+1)*S4-S1*S3)/QUO

XORD=(S2*S3-S1*S4)/QUO

RETURN

END

ANNEXE IV

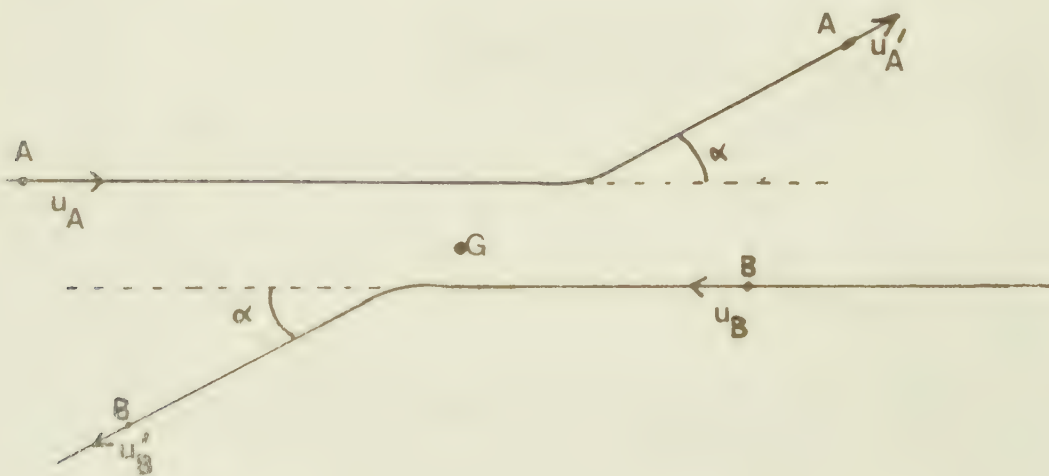
PERTE D'ENERGIE DU PROJECTILE DANS UNE COLLISION INELASTIQUE

Initialement le projectile A de masse m_A se déplace dans la direction X avec une vitesse v et une énergie $T_0 = \frac{1}{2} m_A v^2$; la cible B de masse m_B est au repos. Au cours de la collision la somme des changements d'énergie interne de A et B est ΔE . Nous cherchons quelle sera la valeur T de l'énergie de translation de A diffusé sous un angle θ donné.

Dans le système du centre de gravité A et B se déplacent avec une vitesse relative $\vec{v}$ et les vitesses $\vec{u}_A$ et $\vec{u}_B$ définies par les relations :

$$\vec{v} = \vec{u}_A - \vec{u}_B$$

$$\vec{u}_A = \frac{m_B}{m_A + m_B} \vec{v} \quad \text{et} \quad \vec{u}_B = \frac{-m_A}{m_A + m_B} \vec{v}$$



Après la collision A et B auront une vitesse relative $\vec{v}'$ faisant un angle α avec $\vec{v}$ et des vitesses $\vec{u}'_A$ et $\vec{u}'_B$ colinéaires et liées à $\vec{v}'$ par des relations identiques à celles écrites ci-dessus pour $\vec{u}_A$, $\vec{u}_B$ et $\vec{v}$ en vertu du principe de conservation de l'impulsion. La conservation de l'énergie totale permet d'écrire :

$$\frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} v^2 = \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} v'^2 + \Delta E$$

soit :

$$v' = \left[v^2 - \frac{2(m_A + m_B)}{m_A m_B} \Delta E \right]^{1/2}$$

Dans le système du laboratoire A aura, après la collision, une vitesse w faisant un angle θ avec sa direction incidente, on a :

$$w_x = u'_A \cos \alpha - u_B^*$$

$$w_y = u'_A \sin \alpha$$

et :

$$\operatorname{tg} \theta \approx \frac{m_B \sin \alpha}{m_B \cos \alpha + m_A} \quad \text{si } \Delta E \text{ est petit devant}$$

T c'est-à-dire si v' est peu différent de v .

L'énergie T de A s'écrit :

$$T = \frac{1}{2} m_A w^2 = \frac{1}{2} m_A \left[u_A'^2 - 2u'_A u_B \cos \alpha + u_B^2 \right]$$

soit en remplaçant u'_A et u_B par leurs valeurs

$$T = T_0 \left[\frac{m_B^2 + m_A^2 + 2m_A m_B \cos \alpha}{(m_A + m_B)^2} \right] - \Delta E \left[\frac{m_B + m_A \cos \alpha}{m_A + m_B} \right]$$

* La vitesse du centre de gravité est égale à $-\vec{u}_B$ puisque la cible est initialement au repos.

La perte d'énergie de translation du projectile A est donc :

$$T_0 - T = \Delta T = \Delta E + \frac{m_A}{m_A + m_B} (1 - \cos \alpha) \left[\frac{2m_B}{(m_A + m_B)} T_0 - \Delta E \right]$$

qui s'écrit en fonction de $t = \tan \frac{\alpha}{2}$:

$$\Delta T = \Delta E + \frac{m_A}{m_A + m_B} \frac{2t^2}{1+t^2} \left[\frac{2m_B}{m_A + m_B} T_0 - \Delta E \right]$$

Le deuxième terme de la perte d'énergie est l'énergie de recul de la cible :

$$T_M = \frac{m_A}{m_A + m_B} \frac{2t^2}{1+t^2} \left[\frac{2m_B}{m_A + m_B} T_0 - \Delta E \right]$$

Nous voulons montrer que dans nos expériences T_M est négligeable devant ΔE . Toutes choses égales d'ailleurs T_M sera d'autant plus grand que m_B est petit devant m_A ; considérons donc le cas extrême où $m_B = m_A = 1$. Par ailleurs dans nos expériences T vaut plusieurs keV alors que ΔE vaut quelques électronvolts à quelques dizaines d'électronvolts, on peut donc écrire :

$$T_M \approx \frac{t^2}{1+t^2} T_0$$

et par exemple pour $\alpha = 1^\circ$ qui correspond, d'après l'expression écrite ci-dessus pour $\tan \theta$, à un angle de diffusion de $0,5^\circ$ et pour $T = 4000$ eV on obtient :

$$T_M \approx 0,03 \text{ eV}$$

Dans nos expériences où m_B est supérieure à m_A et où l'angle de diffusion est $0 \pm 0,5^\circ$ (cf chapitre V) il est donc légitime de négliger T_M devant ΔE .

Dans les processus à deux collisions la perte d'énergie ΔT sera la somme des pertes d'énergie correspondant à chacune des collisions ; elle sera donc la somme de la différence d'énergie interne des produits initiaux et finals et des énergies de recul de chaque cible. Ces énergies de recul seront calculées par la même formule que ci-dessus pour les angles α correspondant à chacune des deux collisions. L'angle sous lequel sont diffusés les ions H^- collectés a les mêmes limites que précédemment mais les angles α pourront prendre des valeurs supérieures. Néanmoins, comme la section efficace de ces processus présente un maximum aigu à un angle α nul, la plus grande partie des ions H^- proviendra de processus pour lesquels l'angle α correspondant à chaque collision est petit et par conséquent les énergies de recul seront ici encore négligeables.

ANNEXE V

EFFET DU CHAMP MAGNETIQUE DE FUITE DE L'AIMANT

La trajectoire d'un ion, se déplaçant initialement dans la direction X avec la vitesse v, dans un champ magnétique variable H dirigé suivant Z est (cf Barnard^(B2) p.35)

$$\frac{dy}{dx} = \pm \bar{f} / (1 - \bar{f}^2)^{1/2} \quad (1)$$

$$\text{où} \quad \bar{f} = \bar{f}(x) = 0,98 \frac{n}{vM} \int H(x) dx$$

n est le nombre de charge élémentaire de l'ion, v est la vitesse et M sa masse, enfin H(x) est la valeur du champ au point d'abscisse x.*

En exprimant H en fonction de H₀ valeur du champ dans l'entrefer de l'électroaimant :

$$H(x) = H_0 h(x)$$

et en remarquant que si H₀ est la valeur du champ magnétique qui correspond aux ions de masse M alors le coefficient (vM/0,98 H₀n) est égal au rayon de courbure de l'appareil, on obtient :

$$\frac{dy}{dx} = f / (r^2 - f^2)^{1/2} \quad (2)$$

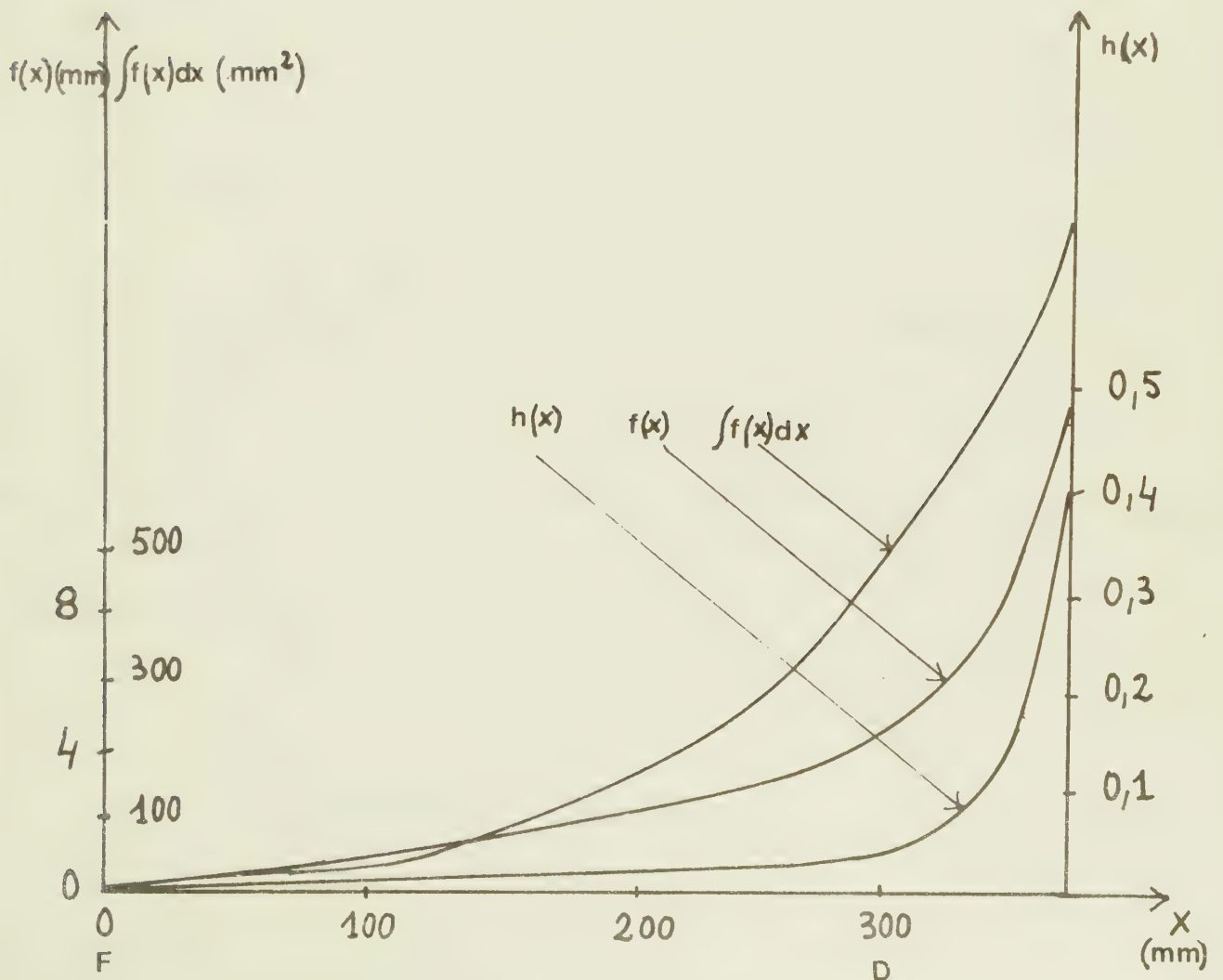
$$\text{où} \quad f(x) = \int h(x) dx$$

* v est exprimé en (électronvolt)^{1/2}, M en unité de masse atomique, H en gauss et les longueurs en mm.

Nous avons utilisé pour la fonction $h(x)$ la fonction déduite de celle donnée par Barnard et représentée sur la figure ci-dessous. Son intégration graphique fournit la fonction $f(x)$ également représentée sur la figure.

La valeur de f au niveau du diaphragme est 5 mm alors que r vaut $2 \cdot 10^2$ mm, nous avons donc négligé dans la relation (2) le terme f^2 devant r^2 ; dans ces conditions la relation (2) devient :

$$\frac{dv}{dx} = \frac{f}{r} \quad (3)$$

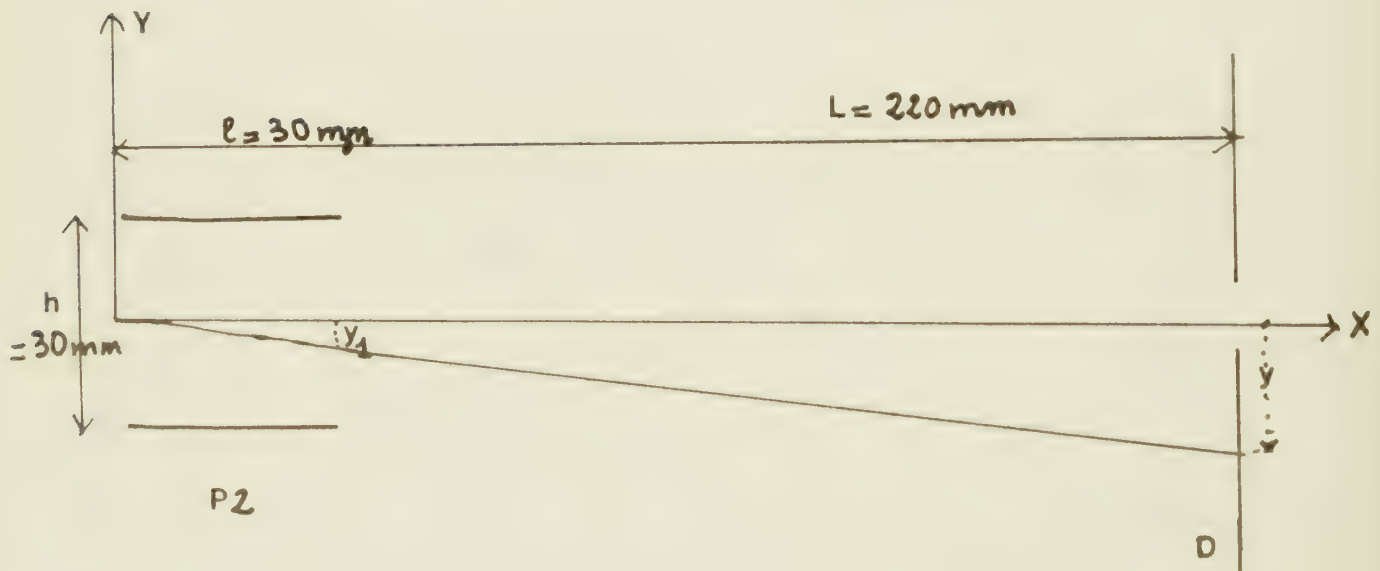


La valeur de y en un point d'abscisse X est donnée par :

$$y_X = \frac{1}{r} \int_0^X f(x) dx$$

Cette dernière intégration est faite graphiquement (cf figure précédente) et à la position de la fente D nous obtenons pour y la valeur de 2,5 mm. Cette valeur nous indique seulement l'ordre de grandeur de la déviation subie par les ions car nous avons utilisé pour la calculer non pas les valeurs mesurées du champ de fuite réel mais des valeurs données par Barnard pour le champ de fuite d'un électroaimant en fonction de la largeur de son entrefer.

Nous pouvons aussi calculer la déviation de la trajectoire des ions par le champ électrique existant entre les plaques déflectrices P2.



Les plaques déflectrices P2

Nous supposons que les ions pénètrent entre les plaques au point d'abscisse et d'ordonnée nulles et que le champ électrique est nul à l'extérieur des plaques ; dans ces conditions à la sortie des plaques :

$$y_1 = \frac{1}{2} \gamma t^2$$

où l'accélération γ est donnée par la relation :

$$\gamma = \frac{e}{M} \frac{U}{h}$$

et le temps t de traversée des plaques par :

$$t = \ell \frac{M}{2eV}^{1/2}$$

e et M sont la charge et la masse de l'ion, V leur tension d'accélération, U la tension entre les plaques, h la distance des plaques et ℓ leur longueur. On obtient alors pour y la déviation dans le plan de la fente D :

$$y = L \frac{y_1}{\ell} = L \frac{\ell}{4h} \frac{U}{V}$$

Le courant maximum d'ions accélérés par une tension V de 4 kV est obtenu pour une valeur de la tension U égale à 300 V ; la déviation y calculée à l'aide de la relation précédente est alors égale à 4 mm. Cette valeur de la déviation est, elle aussi, approchée car nous avons supposé que le champ électrique à l'extérieur des plaques est nul ce qui n'est vrai qu'en première approximation.

